

Fragmentierung, Koordination und Übertragung von P_n -Einheiten: Die vielfältige Reaktivität von P_n -Ligandkomplexen

DISSERTATION

zur Erlangung eines
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



von

Diplom-Chemikerin

Miriam Denise Eberl

Regensburg, März 2011

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2006 bis März 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Promotionsgesuch eingereicht am: 2.3.2011

Tag der mündlichen Prüfung: 23.3.2011

Vorsitzender: Prof. Dr. Arnd Vogler

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Henri Brunner

Prof. Dr. Jörg Daub



Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Originalliteratur gekennzeichnet.

Regensburg, März 2011

Miriam Denise Eberl

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Strukturelle Vielfalt von E_n -Ligandkomplexen.....	1
1.2	Koordinationschemie von P_n -Ligandkomplexen.....	9
1.3	Übertragung von P_n -Einheiten ausgehend von P_n -Ligandkomplexen.....	13
2	Aufgabenstellung.....	16
3	Ergebnisse und Diskussion.....	18
3.1	Reaktivitätsuntersuchungen von $[\{Cp'''Fe(CO)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}-P_4)]$ (11).....	18
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von $[Cp''Ni(\mu_3-P)]_4$ (23).....	18
3.1.2	Synthese und Charakterisierung von $[Cp'''Fe(CO)_2I]$ (25).....	22
3.1.3	Synthese und Charakterisierung von $[\{Cp'''(CO)_2Fe\}_2\{Co(CO)_3\}_2(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-P_4)]$ (26).....	24
3.1.4	Synthese und Charakterisierung von $[\{Cp'''(CO)_2Fe\}\{Cp'''(CO)Fe\}(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-P_4)(CuI)]_2$ (27).....	31
3.2	Synthese und Reaktivität von $[Cp''Ni(\eta^3-P_3)]$ (10).....	35
3.2.1	Darstellung von $[Cp''Ni(\eta^3-P_3)]$ (10).....	35
3.2.2	Synthese und Charakterisierung von $[Cp''Ni(\mu_3-P)]_4$ (29).....	35
3.3	Synthese und Reaktivität von $[Cp'''Ni(\eta^3-P_3)]$ (21).....	39
3.3.1	Darstellung von $[Cp'''Ni(\eta^3-P_3)]$ (21).....	39
3.3.2	Synthese und Charakterisierung von $[(Cp'''Ni)_2(\mu, \eta^{3:3}-P_3)]$ (31) und $[(Cp'''Ni)_3(\mu_3-P)(\mu_3, \eta^6-P_4)]$ (32)	42
3.3.3	Synthese und Charakterisierung von $[Co(CO)_3(\eta^1-\{Co(CO)_3\}_3P)_2]$ (33)..	50
3.4	Synthese und Charakterisierung von $[Cp^{bn}Ni(\eta^3-P_3)]$ (22).....	54
3.5	Synthese und Charakterisierung von $[(Cp'''Ni)_2(\mu, \eta^{3:3}-As_4)]$ (35).....	57

3.6	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu_3\text{-As})]_4$ (36).....	60
3.7	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu_3\text{-Sb})]_4$ (37).....	63
3.8	Synthese und Koordinationsreaktionen von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14).....	65
3.8.1	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14).....	65
3.8.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (38) und $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (39).....	68
3.8.3	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (40)...	73
3.8.4	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)(\text{AlMe}_3)_2]$ (41).....	76
3.8.5	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (42a).	78
3.8.6	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (43b) und $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (44).....	81
3.8.7	Theoretische Untersuchungen zu Komplexen des Typs $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{ZrP}_4\text{-ML}_n]$.	86
3.9	Übertragungsreaktionen ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14).....	90
3.9.1	Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (19).....	90
3.9.2	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (45).....	92
3.9.3	Darstellung von $[(\text{Cp}^+\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (46).....	94
3.9.4	Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (13).....	96
3.9.5	Darstellung von $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (8).....	98
3.9.6	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (21) und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (47).....	100
3.9.7	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P})_4]_2$ (48)	104
3.9.8	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{C}^t\text{Bu})]$ (49), $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$ (50) und $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$ (51).....	110
4	Experimentelles	123
4.1	Allgemeines.....	123

4.1.1	Charakterisierungsmethoden.....	123
4.1.2	Arbeitstechniken.....	124
4.2	Darstellung von $[\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (11).....	124
4.2.1	Darstellung von 1,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadien.....	124
4.2.2	Darstellung von $\text{NaCp}^{\text{'''}}$	125
4.2.3	Darstellung von $\text{FeBr}_2 \cdot \text{dme}$	125
4.2.4	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$	125
4.2.5	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$	125
4.2.6	Synthese von $[\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (11).....	126
4.3	Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (23).....	126
4.4	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (25).....	127
4.5	Darstellung von $[\{\text{Cp}^{\text{'''}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)]$ (26)	127
4.6	Darstellung von $[\{\text{Cp}^{\text{'''}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\{\text{Cp}^{\text{'''}}(\text{CO})\text{Fe}\}(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)(\text{CuI})]_2$ (27).....	128
4.7	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (10).....	129
4.7.1	Darstellung von $\text{Cp}^{\text{''}}\text{H}$	129
4.7.2	Darstellung von $\text{NaCp}^{\text{''}}$	129
4.7.3	Darstellung von $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$	129
4.7.4	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Ni}]$	130
4.7.5	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (28).....	130
4.7.6	Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ mit P_4	130
4.8	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (29).....	131
4.9	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (21).....	131
4.9.1	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$	131
4.9.2	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (21).....	132
4.10	Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (31) und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_3(\mu_3\text{-P})(\mu_3, \eta^6\text{-P}_4)]$ (32).....	132

4.11	Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\langle\eta^1\text{-}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}\rangle_2]$ (33).....	133
4.12	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (22).....	133
4.12.1	Darstellung von $\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Li}$	133
4.12.2	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (34)	134
4.12.3	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (22).....	134
4.13	Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (35).....	135
4.14	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\mu_3\text{-As})]_4$ (36)	135
4.15	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}(\mu_3\text{-Sb})]_4$ (37).....	136
4.16	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14).....	137
4.16.1	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{ZrCl}_2]$	137
4.16.2	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$	137
4.16.3	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14).....	138
4.17	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (38).....	138
4.18	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (39).....	139
4.19	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (40).....	139
4.20	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)(\text{AlMe}_3)_2]$ (41).....	140
4.21	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (42a).....	141
4.22	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (43b) und $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (44).....	142
4.23	Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (19).....	143
4.24	Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (45).....	144
4.25	Darstellung von $[(\text{Cp}^+\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (46) ($\text{Cp}^+ = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$).....	144
4.26	Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (13).....	145
4.27	Darstellung von $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (8).....	145
4.28	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (21) und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (47)..	146
4.29	Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P})_4]_2$ (48).....	147
4.30	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{C}^t\text{Bu})]$ (49), $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$	

	(50) und $[P_6(C^tBu)_4]$ (51).....	148
5	Kristallstrukturuntersuchungen.....	151
5.1	Allgemeines.....	151
5.2	$[Cp^*Ni(\mu_3-P)]_4$ (23).....	152
5.3	$[Cp'''Fe(CO)_2I]$ (25).....	153
5.4	$[\{Cp'''(CO)_2Fe\}_2\{Co(CO)_3\}_2(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-P_4)]$ (26).....	154
5.5	$[\{Cp'''(CO)_2Fe\}\{Cp'''(CO)Fe\}(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}-P_4)(CuI)]_2$ (27).....	155
5.6	$[Cp''Ni(\mu_3-P)]_4$ (29).....	156
5.7	$[Cp'''Ni(\eta^3-P_3)]$ (21).....	157
5.8	$[(Cp'''Ni)_2(\mu, \eta^{3:3}-P_3)]$ (31)	158
5.9	$[(Cp'''Ni)_3(\mu_3-P)(\mu_3, \eta^6-P_4)]$ (32).....	159
5.10	$[Co(CO)_3(\eta^1-\{Co(CO)_3\}_3P)_2]$ (33).....	160
5.11	$[(Cp'''Ni)_2(\mu, \eta^{3:3}-As_4)]$ (35).....	161
5.12	$[Cp'''Ni(\mu_3-As)]_4$ (36).....	162
5.13	$[Cp''_2Zr(\eta^2-P_4)]$ (14).....	163
5.14	$[Cp''_2Zr(\mu, \eta^{2:1}-P_4)W(CO)_5]$ (38).....	164
5.15	$[Cp''_2Zr(\mu_3, \eta^{2:1:1}-P_4)\{W(CO)_5\}_2]$ (39).....	165
5.16	$[Cp''_2Zr(\mu, \eta^{2:1}-P_4)Cr(CO)_5]$ (40).....	166
5.17	$[Cp''_2Zr(\mu_3, \eta^{2:1:1}-P_4)(AlMe_3)_2]$ (41).....	167
5.18	$[Cp''_2Zr(\mu, \eta^{2:1}-P_4)Fe(CO)_4]$ (42a).....	168
5.19	$[Cp''_2Zr(\mu, \eta^{2:1}-P_4)Mn(CO)_2Cp]$ (43b).....	169
5.20	$[Cp''_2Zr(\mu_3, \eta^{2:1:1}-P_4)\{Mn(CO)_2Cp\}_2]$ (44).....	170
5.21	$[(Cp'''Ni)_2(\mu, \eta^{3:3}-P_4)]$ (47).....	171
5.22	$[(Cp'''Ni)_3\{Ni(\mu-Br)\}(\mu_3-P)_4]_2$ (48).....	172
5.23	$[Cp''_2ZrP_6(C^tBu)_2]$ (50).....	173
5.24	$[P_6(C^tBu)_4]$ (51).....	174

6	Zusammenfassung.....	175
6.1	Untersuchung der Reaktivität von $[\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (11).....	175
6.2	Darstellung und Reaktivität von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ ($\text{R} = \text{Cp}^{\text{''}}, \text{Cp}^{\text{'''}} , \text{Cp}^{\text{bn}}$)– Synthese P-, As- und Sb-haltiger Cubane und Prismane.....	177
6.3	Reaktivität von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14) gegenüber Lewis-aciden Verbindungen.....	180
6.4	Übertragung von P_n -Einheiten ($n = 1, 2, 3, 4$) ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14).....	182
7	Anhang.....	185
7.1	^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Umsetzungen in den Kapiteln 3.1.4 und 3.9.8.....	185
7.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	187
7.3	Indizierung der NMR-Spektren.....	188
7.4	Indizierung der IR-Spektren.....	188
7.5	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.....	189
7.6	Verzeichnis der Abbildungen.....	191
7.7	Verzeichnis der Tabellen.....	194
7.8	Literaturverzeichnis.....	197

1 Einleitung

1.1 Strukturelle Vielfalt von E_n -Ligandkomplexen

Ein verhältnismäßig junges Gebiet der Chemie stellt die Forschung im Bereich der E_n -Ligandkomplexe ($E = P, As, Sb$) dar. Damit werden Komplexe bezeichnet, die „nackte“, d.h. E_n -Einheiten ohne organische Substituenten (oder ähnliche Gruppen) tragen, die direkt an ein Übergangsmetall gebunden sind. Dabei bewegt sich n beim weitaus größten Teil der bisher stabilisierten Liganden im Bereich von eins bis sechs, jedoch sind auch höhere Aggregate bekannt^[1-4].

Zu den ersten publizierten Verbindungen auf diesem Gebiet zählen die As_n -Komplexe von *Dahl et al.*^[5], $[Co(CO)_3(\eta^3-As_3)]$ (**1**) und $[Co_2(CO)_6(\mu, \eta^{2:2}-As_2)]$ (**2**) (Abb. 1).

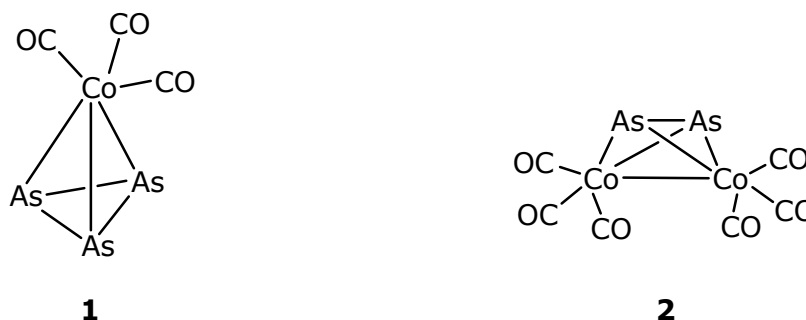


Abb. 1: Strukturformeln von As_n -Ligand-Komplexen von *Dahl und Mitarbeitern*

Bald darauf wurde mit Phosphor das Gebiet der P_n -Ligandkomplexe durch eine Reihe neuartiger Strukturen erweitert. So konnten *Ginsberg* und *Lindsell* in den frühen 70er Jahren erstmals einen intakten P_4 -Tetraeder in der Verbindung $[ClRhL_2(\eta^2-P_4)]$ (**3**) an einen Metallkomplex koordinieren, wobei jedoch der Tetraeder infolge einer η^2 -Koordination leicht verzerrt wird^[6, 7] (Abb. 2). Der Abstand zwischen den beiden an das Rhodiumatom gebundenen Phosphoratomen beträgt 2.4616 Å.

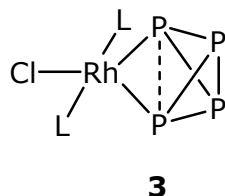


Abb 2: Strukturformel von $[\text{ClRhL}_2(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**3**) ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3, \text{P}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ und AsPh_3)

Kurz darauf konnten *Markó et al.* mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ das Phosphor-Analogon von (**2**) synthetisieren^[8]. Die Darstellung des Komplexes **4**, in dem eine tetraedrische P_4 -Einheit in einem η^1 -Koordinationsmodus an ein sterisch stark gehindertes Ni-Atom koordiniert, gelang *Sacconi et al.* gegen Ende der 70er Jahre^[9, 10] (Abb. 3).

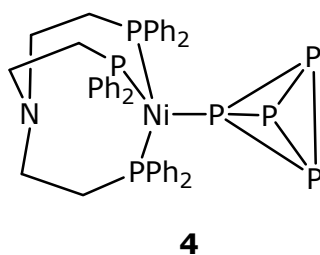


Abb. 3: Strukturformel von $[(\text{np})_3\text{Ni}(\eta^1\text{-P}_4)]$ ($\text{np} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) (**4**)

In der folgenden Zeit wurden viele weitere E_n -Ligandkomplexe in großer struktureller Vielfalt synthetisiert, in denen die E_n -Einheiten an unterschiedlich substituierte Metalle koordinieren. Für den Fall $n = 1$ sind nur wenige Monophosphor-Liganden bekannt. Ein Überblick über mögliche Koordinationsmodi wird in Tabelle 1 gegeben.

$\text{L}_n\text{M}\equiv\text{P}$	$\text{L}_n\text{M}\equiv\text{P}\rightarrow\text{M}'\text{L}_n$	
A	B	C

Tab. 1: Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 1$

Als Beispiele für terminale Phosphidokomplexe (Koordinationsmodus **A**) mit einer $\text{Mo}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung mögen die Komplexe $[\text{P}\equiv\text{Mo}(\text{N}[\text{tBu}]\text{Ar})_3]$ ^[11, 12] ($\text{Ar} = 3,5\text{-}$

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$), $[\text{P}\equiv\text{Mo}(\text{OSi}^t\text{Bu}_3)_3]^{[13]}$ und $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{P}]$ ($\text{N}_3\text{N} = (\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$)^[14, 15] (**5**) (Abb. 4) dienen. Im Niob-Komplex $[\text{Na}][(\text{CO})_5\text{WPNb}(\text{N}[\text{Np}]\text{Ar})_3]^{[16]}$ (**6**) wird der Koordinationsmodus **B** beobachtet (Abb. 4). Der Koordinationsmodus **C** tritt unter anderem in Cubanen des Typs $[\text{Cp}^{\text{Me}}\text{M}(\mu_3\text{-P})]_4$ auf, wie z. B. in $[\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4^{[17]}$ (**7**) ($\text{Cp}^{\text{Me}} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) (Abb. 4).

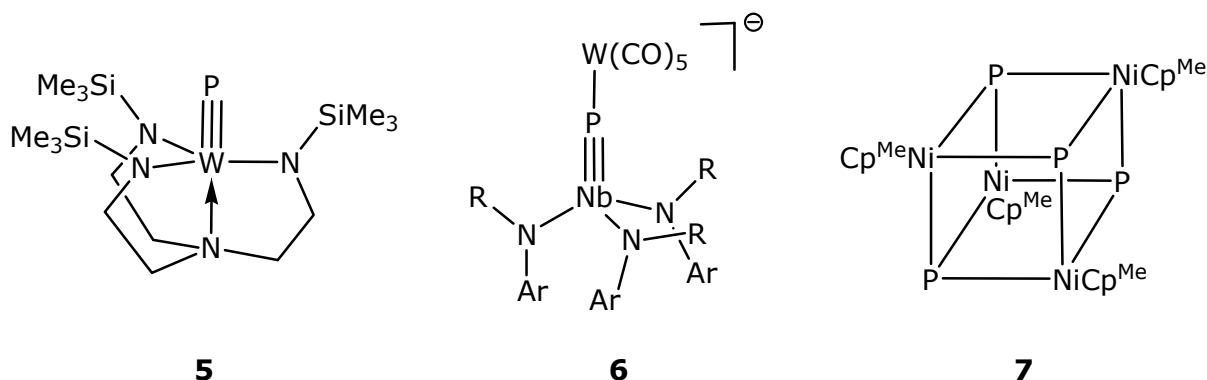
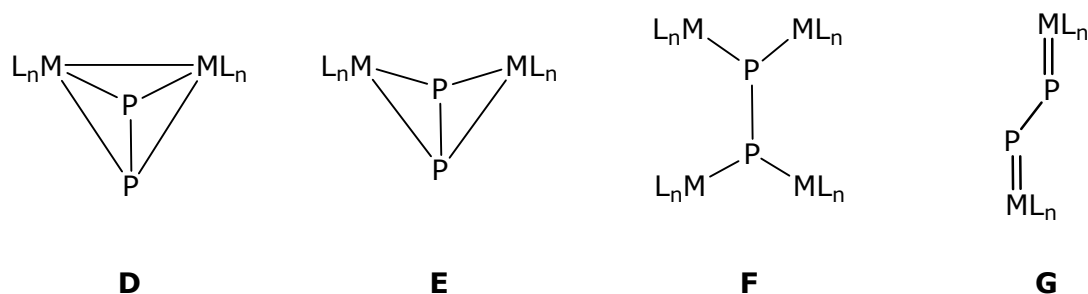


Abb. 4: Strukturformeln von $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{P}]$ (**5**), $[\text{Na}][(\text{CO})_5\text{WPNb}(\text{N}[\text{Np}]\text{Ar})_3]$ (**6**) und $[\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**7**)

Für $n = 2$ ergeben sich mehrere Koordinationsmodi (Tab. 2). Der erste eine Diphosphoreinheit enthaltende Metallkomplex wurde 1984 von *Scherer et al.* durch Umsetzung von $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$ mit P_4 in siedendem Toluol dargestellt^[18]. Das Produkt $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**8**) (Abb. 5) enthält eine side-on koordinierte P_2 -Einheit, die mit den beiden Metallatomen ein Tetrahedrangestütze ausbildet (Koordinationsmodus **D**).



Tab. 2: Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 2$

Der Koordinationsmodus **E** beschreibt einen verbrückenden P_2 -Liganden eines *Butterfly*-Typs ohne Metall-Metallbindung. Als Beispiel hierfür sei der Rheniumkomplex $[\{Cp^*Re(CO)_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]^{[19]}$ (**9**) (Abb. 5) genannt.

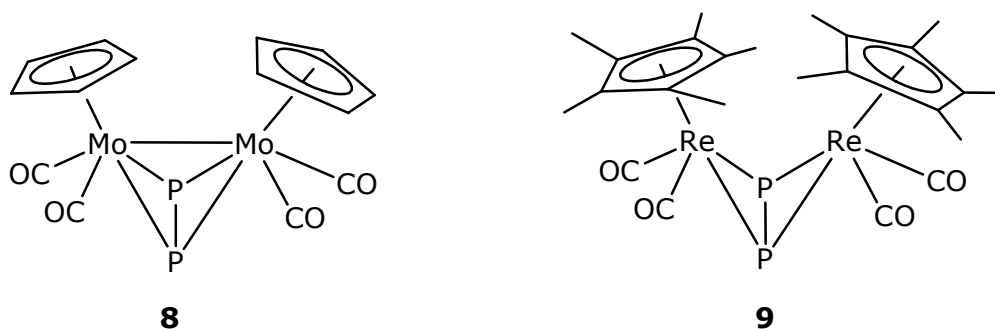
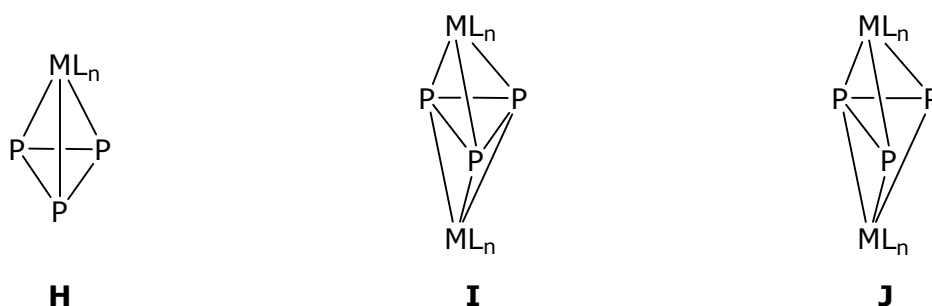


Abb. 5: Strukturformeln von $[\{CpMo(CO)_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ (**8**) und $[\{Cp^*Re(CO)_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ (**9**)

Im tetranuklearen Komplex $[\{Cp^*Re(CO)_2\}_4(\mu, \eta^{1:1:1:1}-P_2)]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5(CH_3)_5$) tritt ein end-on zu vier Rheniumatomen gebundener Diphosphorligand auf^[20, 21] (Koordinationsmodus **F**), während im zweikernigen Tantalkomplex $[(\mu, \eta^{1:1}-P_2)(Ta(OSi^tBu_3)_3)_2]^{[22]}$ ein end-on zu zwei Tantalatomen gebundener P_2 -Ligand vorliegt. Dieser bildet Doppelbindungen zu beiden Tantalatomen aus (Koordinationsmodus **G**).

Bei den P_3 -Liganden stellt der Dreiring das dominierende Strukturelement dar (Tab. 3). Meist findet eine η^3 -Koordination des P_3 -Rings an einkernige Metallkomplexe statt (Koordinationsmodus **H**), wie z.B. in $[CpMo(CO)_2(\eta^3-P_3)]^{[18]}$ oder in $[Cp''Ni(\eta^3-P_3)]$ (**10**)^[17] (Abb. 6).



Tab. 3: Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 3$

Jedoch existieren auch Beispiele, in denen der P_3 -Ring als Brückenligand fungiert. So konnten *Sacconi et al.* den heterometallischen Tripeldeckersandwich $[\{(\text{triphos})\text{Co}\}(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)\{\text{Fe}(\text{etripfos})\}][\text{PF}_6]_2$ ($\text{triphos} = \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPH}_2)_3$, $\text{etripfos} = \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PET}_2)_3$) synthetisieren, in dem ein P_3 -Ring das Mitteldeck bildet^[23] (Koordinationsmodus **I**). Weiterhin tritt ein zwei Metallzentren verbrückender P_3 -Ligand im asymmetrischen zweikernigen Thoriumkomplex $[\text{Cp}''_2\text{Th}(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)\text{Th}(\text{Cl})\text{Cp}''_2]$ ^[24, 25] auf (Koordinationsmodus **I**). Im Zweikernkomplex $[(\text{Cp}''' \text{Fe})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ ^[26, 27] wird die Variante eines offenen P_3 -Liganden (Triphosphaallyl-Ligand) beobachtet (Koordinationsmodus **J**).

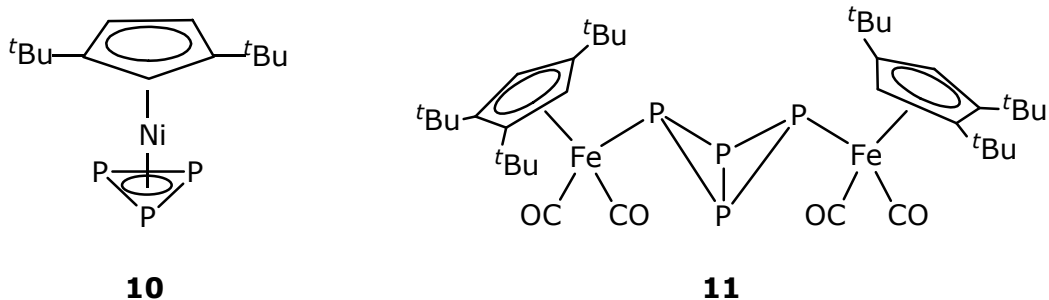
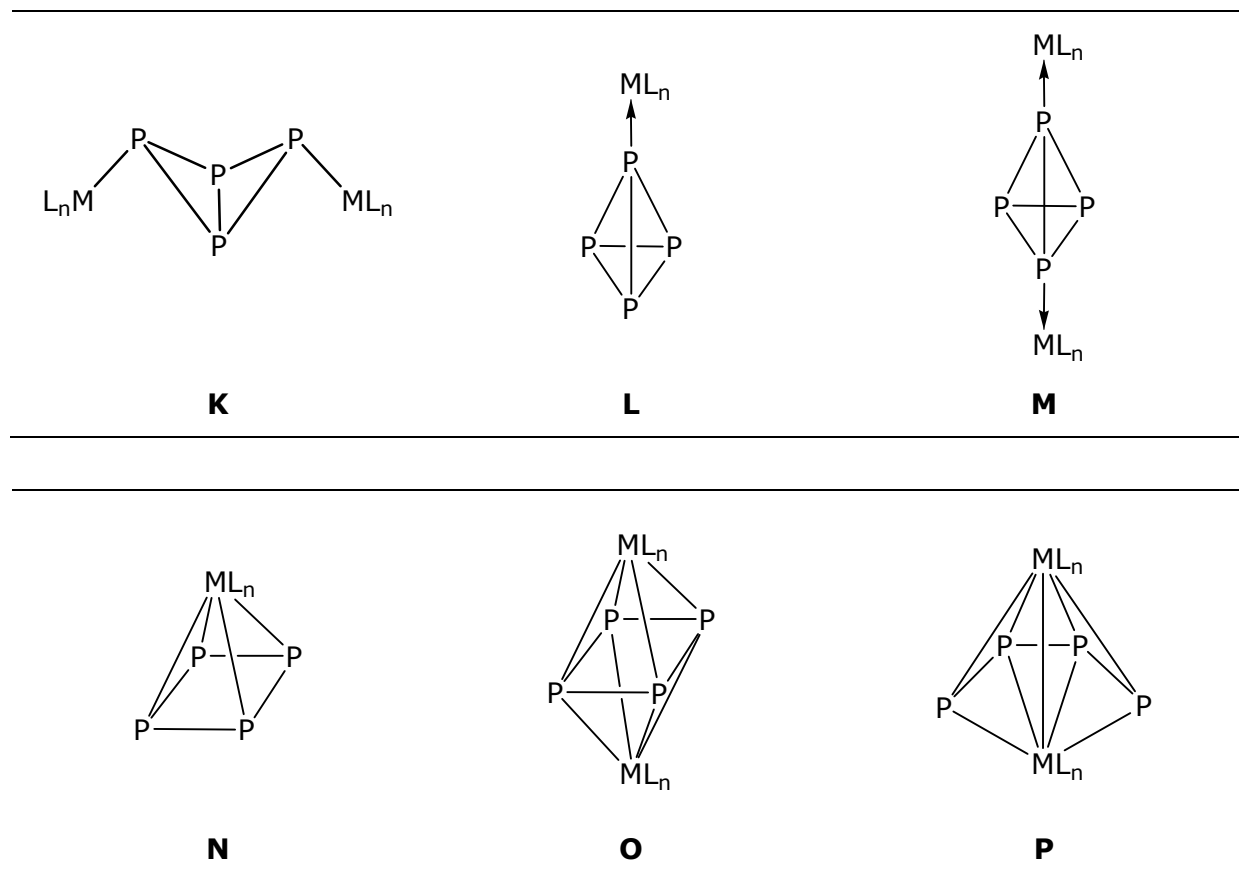


Abb. 6: *cyclo*- P_3 -Ring in $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) und Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Einheit in $[\{\text{Cp}''' \text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**)

Für P_4 -Liganden existieren viele unterschiedlichen Geometrien (Tab. 4). So liegt eine Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Einheit im zweikernigen Eisenkomplex $[\{\text{Cp}''' \text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ ^[28] (**11**) (Abb. 6 (*vide infra*)) vor (Koordinationsmodus **K**). Weiterhin kann ein intakter P_4 -Tetraeder terminal an ein Metallzentrum koordinieren wie in Verbindung **4** (Koordinationsmodus **L**). Ein zwei Metallzentren verbrückender tetrahedraler P_4 -Ligand wird im zweikernigen Rutheniumkomplex $[\{\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)](\text{OTf})_2$ ^[29] angetroffen (Koordinationsmodus **M**).



Tab. 4: Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 4$

Häufig fungiert die P_4 -Einheit auch als *cyclo*- P_4 -Ligand und bindet an ein Metallatom (Koordinationsmodus **N**) wie z. B. in $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{V}(\eta^4\text{-P}_4)]^{[30]}$ oder in $[\text{Cp}''(\text{CO})_2\text{Ta}(\eta^4\text{-P}_4)]^{[31]}$ (**12**) (Abb. 7). Ein zwei Metallzentren verbrückender *cyclo*- P_4 -Ligand wird in $[(\text{Zr}(\text{P}_2\text{N}_2))_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]^{[32, 33]}$ ($\text{P}_2\text{N}_2 = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{PPh}$) beobachtet. (Koordinationsmodus **O**). Der P_4 -Ligand kann auch als Phosphabutadienkette vorliegen wie z.B. in $[(\text{Cp}'''\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]^{[28]}$ (**13**) (Koordinationsmodus **P**). Im Zirkonkomplex $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]^{[34, 35]}$ (**14**) (Abb. 7) koordiniert der P_4 -Ligand ebenfalls als Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Einheit an das Zirkonatom (Koordinationsmodus **K** mit nur einem Metallfragment). Dieses Strukturmotiv der P_4 -Einheit kommt dem intakten P_4 -Molekül am nächsten, da formal nur eine P-P-Bindung gelöst werden muss.

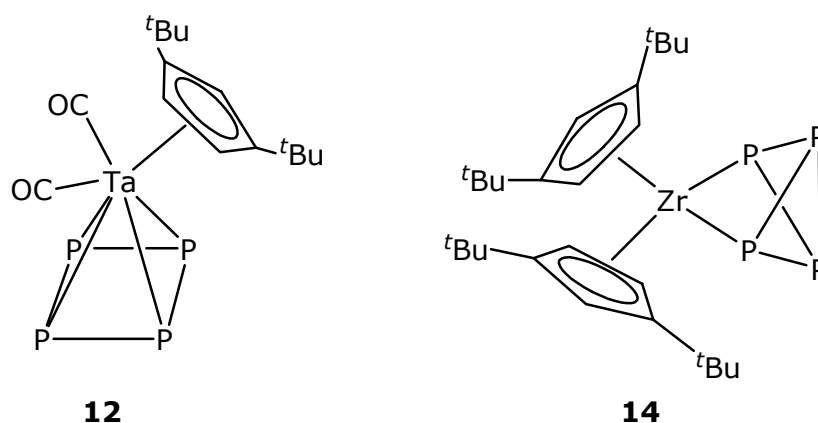
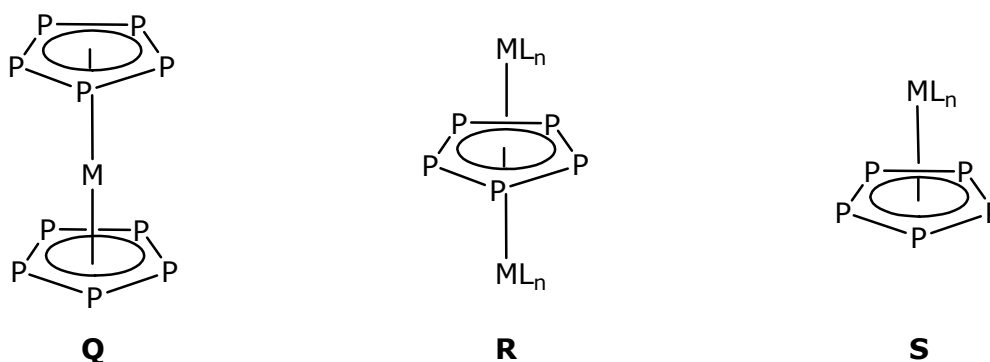


Abb. 7: Koordination des P₄-Liganden als *cyclo*-P₄-Ligand in **12** bzw. als Tetraphosphabicyclobutan-Einheit in **14**

P₅-Liganden treten häufig als aromatischer Fünfring auf, der in einem η^5 -Modus an Metallzentren koordiniert (Tab. 5). Ein besonders erwähnenswerter Vertreter dieser Spezies wurde von *Ellis et al.* publiziert^[36]. Es handelt sich hierbei um [K(18-Krone-6)]₂[Ti(η^5 -P₅)₂] (**15**) (Abb. 8), das anorganische Analogon des Titanocendianions, in dem alle CH-Einheiten durch das isolobale P-Atom ersetzt werden (Koordinationsmodus **Q**).



Tab. 5: Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n-Liganden für $n = 5$

Im Tripeldeckerkomplex [(Cp*Cr)₂($\mu, \eta^{5:5}$ -P₅)]^[37, 38] liegt ein Beispiel für den Koordinationsmodus **R** vor. Einen weiteren Meilenstein stellte die Synthese des Pentamethylcyclopentadienylpentaphosphaferrocens [Cp*Fe(η^5 -P₅)]^[39, 40] (**16**) (Abb. 8) dar, in dem der P₅-Ring das Phosphoranalogen eines Cyclopentadienylrings darstellt, indem jede CH-Einheit durch ein Phosphoratom ersetzt wird (Koordinationsmodus **S**).

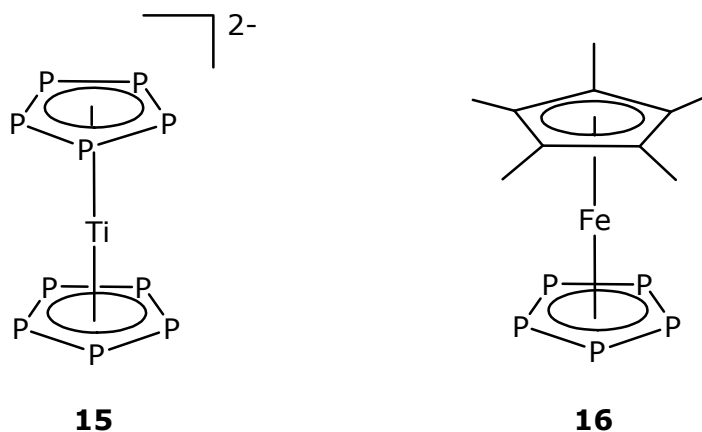
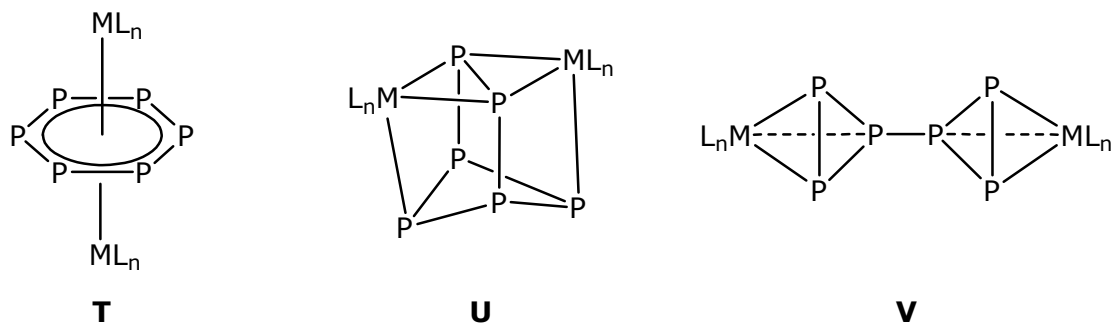


Abb. 8: Strukturformeln von $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]^{2-}$ (**15**) (links) und $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**16**) (rechts)

Eine Übersicht möglicher Koordinationsmodi für $n = 6$ wird in Tabelle 6 gegeben. Auch für $n = 6$ werden häufig aromatische Sechsringe beobachtet. Der erste *cyclo-P*₆-Ligand konnte als Zwischendeck in dem Tripeldeckerdimolybdänkomplex $[\{\text{Cp}^*\text{Mo}\}_2(\mu, \eta^{6:6}\text{-P}_6)]$ synthetisiert werden^[41, 42], der das Phosphoranalogen des organischen Benzolrings darstellt (Koordinationsmodus **T**).



Tab. 6: Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 6$

Jedoch existieren auch andere geometrische Anordnungen für die P_6 -Einheit. So wird im Thoriumkomplex $[(\text{Cp}''_2\text{Th})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_6)]$ ^[24] ein bicyclischer P_6^{4-} -Ligand beobachtet, der zwischen den beiden Th-Atomen aufgespannt ist (Koordinationsmodus **U**). Im Komplex $[((^t\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Nb})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-}^c\text{P}_3\text{-}^c\text{P}_3)]$ hingegen treten zwei Phosphor-Dreiringe auf, die miteinander über eine P-P-Bindung verbunden sind^[22] (Koordinationsmodus **V**).

Geometrien mit $n = 7$ werden nur vereinzelt von den späten Übergangsmetallen ausgebildet. Als Beispiel hierfür soll der Käfig $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_3\text{P}_7]$ dienen, der aus der

Reaktion des Lithiumsalzes Li_3P_7 mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ erhalten wird und einen intakten P_7 -Käfig mit Nortricyclangerüst enthält^[43, 44]. Komplexe mit P_7 -Liganden der frühen Übergangsmetalle sind nicht bekannt^[3].

Wie bereits erwähnt, bewegt sich n bei dem Großteil der literaturbekannten Komplexe zwischen eins und sechs. Als Beispiel für eine größere Einheit soll hier der Samariumkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_4\text{P}_8]$ ^[45] (**17**) angeführt werden, der einen P_8 -Liganden mit einer P_8 -Cunean-Struktur aufweist (Abb. 9). **17** stellt das erste Beispiel eines Lanthanpolyphosphidkomplexes dar.

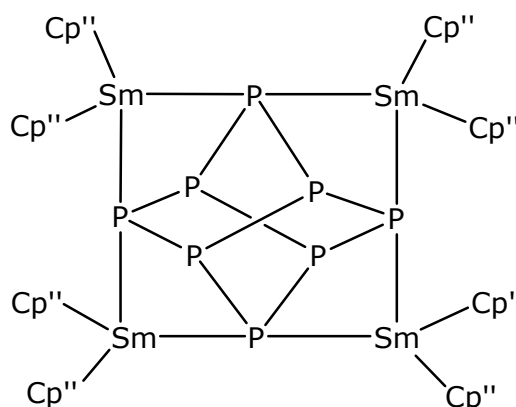
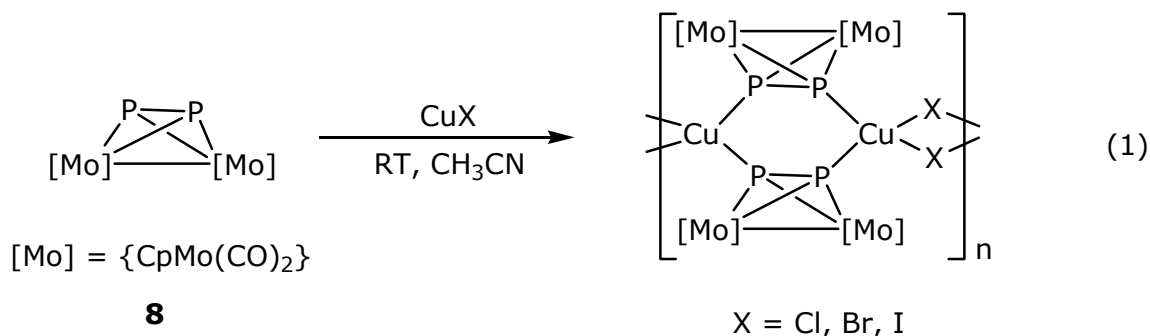


Abbildung 9: Strukturformel von $[(\text{Cp}^*\text{Sm})_4\text{P}_8]$ (**17**)

1.2 Koordinationschemie von P_n -Ligandkomplexen

Obwohl das Koordinationsvermögen der P_n -Ligand-Komplexe schon Mitte der 80er Jahre bekannt war, nahm die Nutzung dieser Verbindungen als Bausteine für supramolekulare Aggregate erst vor wenigen Jahren ihren Anfang. Die ersten diskreten Makromoleküle dieser Art wurden ausgehend von $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**8**) synthetisiert, das in Kombination mit Ag^+ -Kationen und Kupfer(I)-Halogeniden verschiedene oligomere und polymere Festkörperstrukturen ausbildet. So konnten u. a. mit CuCl , CuBr und CuI eindimensionale Polymere erhalten werden, die aus jeweils zwei durch einen $[\text{Cu}_2\text{X}_2]$ -Vierring verknüpften $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ -Einheiten bestehen^[46-48] (Gl.1).



Das Pentaphosphaferrocen-Derivat $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**16**) erwies sich als ein besonders geeignetes Edukt zur Ausbildung von polymeren Strukturen. So wurde bei der Umsetzung mit CuCl ebenfalls ein 1D-Polymer erhalten^[49, 50]. Bei der Reaktion mit CuBr und CuI hingegen konnten *Scheer et al.* zweidimensionale Polymere mit gewellten Schichten isolieren, in denen jeweils ein Phosphoratom von drei unterschiedlichen Molekülen des Edukts **16** und ein Halogenidion zum Cu-Ion koordinieren^[49, 50]. Die Strukturen der anorganischen Polymere, die aus $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ und Kupfer(I)-Halogeniden erhalten werden konnten, beschränken sich jedoch nicht auf zwei Dimensionen. Bei der Reaktion von **16** mit CuCl konnte aus der Mutterlauge in 50%iger Ausbeute ein dreidimensionales Molekül **18** gewonnen werden, das von seiner Form her mit alternierenden P_5 -Ringen und Cu_2P_4 -Sechsringen stark an das Buckminster-Fulleren C_{60} erinnert^[51] (Abb. 10).

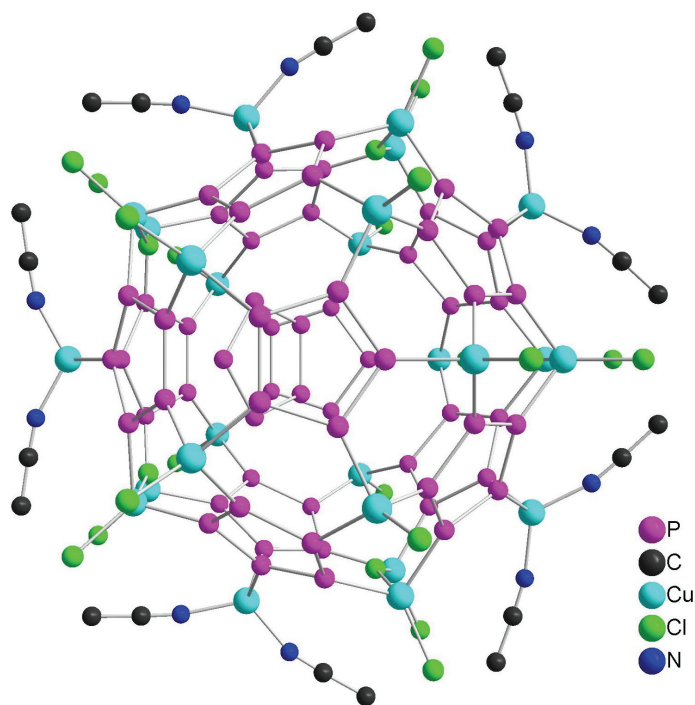
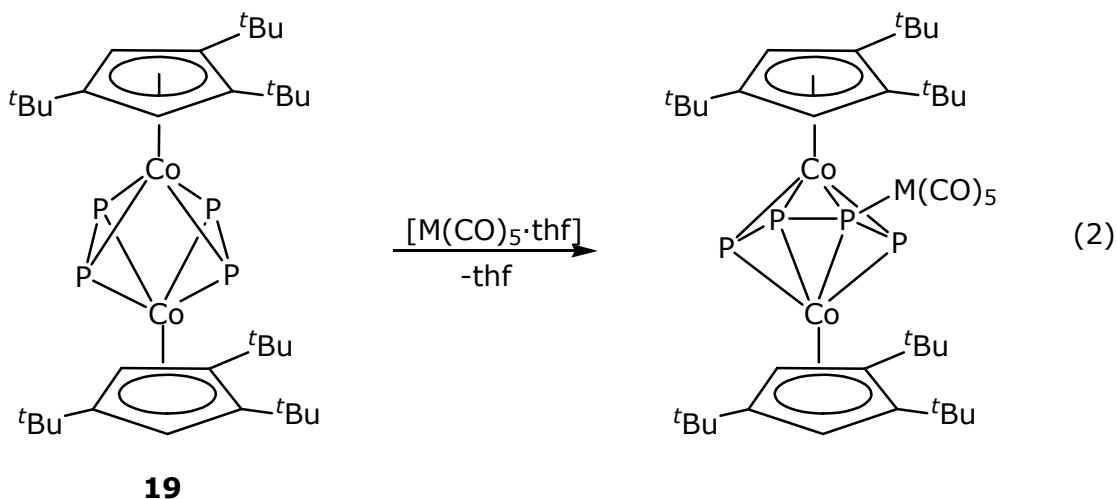


Abb. 10: Struktur von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:1:1:1:1:1}\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$ (**18**) (H-Atome und $\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}$ -Fragmente sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt)

Im Gegensatz zu diesem ist es jedoch mit einem Außendurchmesser von 21.3 Å etwa dreimal so groß. Ähnliche Aggregate wurden auch ausgehend von $[\text{Cp}^+\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ($\text{Cp}^+ = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) und Kupfer(I)-Halogeniden synthetisiert^[52]. Weiterhin konnte das sphärische Molekül $\text{C}_{60}@[\text{Cu}_{26}\text{Cl}_{26}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{13}(\text{CH}_3\text{CN})_9]$ synthetisiert werden, das aus einem ballartigen Gerüst mit einem Hohlraum besteht, in dem sich ein C_{60} -Molekül befindet^[53]. Ein weiteres dreidimensionales anorganisches Wirtmolekül, in dessen Zentrum sich ein Molekül *ortho*-Carboran befindet, wurde mit der Verbindung $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}@[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:1:1:1:1:1}\text{-P}_5)\}_{12}(\text{CuCl})_{20}]$ beschrieben^[54, 55]. Das bemerkenswerte kapselartige Supramolekül $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]_2@[(\text{CuCl})_{10}(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_9]_2$ weist mit zwei Molekülen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**16**) ebenfalls zwei Gastmoleküle in seinem Inneren auf^[56].

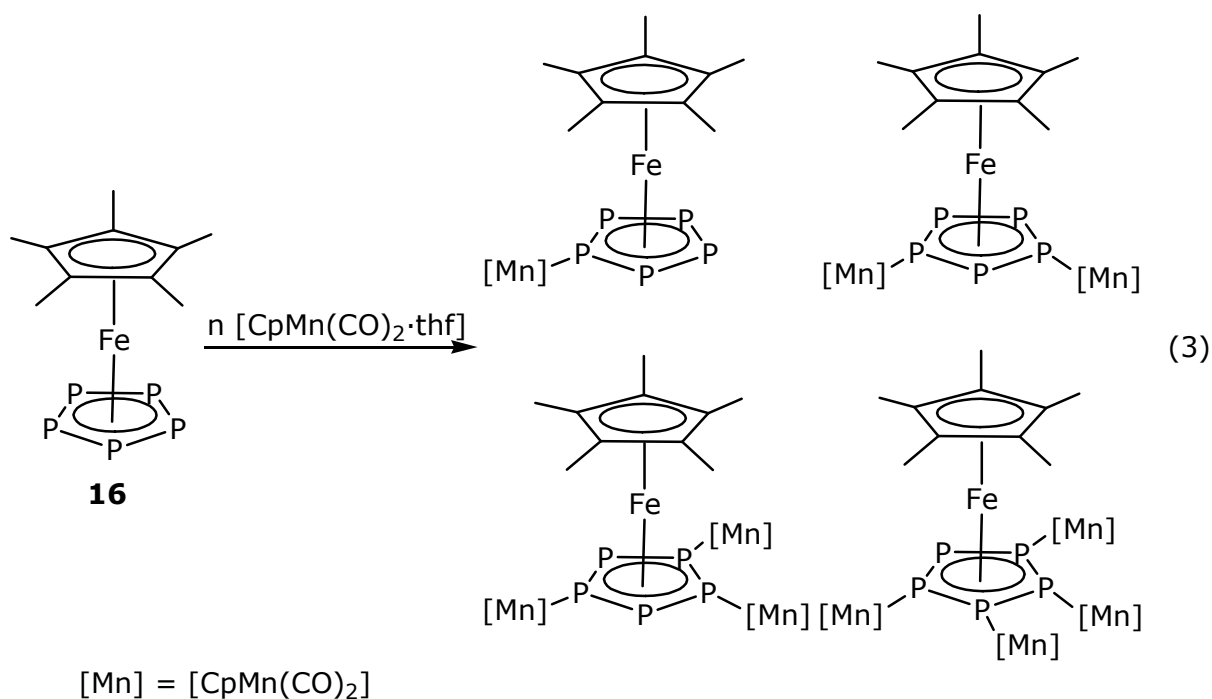
Neben der Koordination an Kupfer(I)-Halogenide oder Silber(I)-Salze wurde die Koordination von E_n -Ligandkomplexen an eine Reihe von ungesättigten Übergangsmetallfragmenten ebenfalls in der Literatur beschrieben. Hierbei werden jedoch keine supramolekularen Strukturen ausgebildet, sondern es werden diskrete Moleküle erhalten. So werden bei der Umsetzung von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**19**) mit $[\text{M}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) polynukleare Cobaltkomplexe der Zusammensetzung $[\{(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2(\mu_3, \eta^{4:4:1}\text{-P}_4)\}\{\text{M}(\text{CO})_5\}]$ erhalten^[57] (Gl. 2).



Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ mit P_4 in Gegenwart von $[\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{thf}]$ hingegen wurden am eigenen Arbeitskreis die mehrfach mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten substituierten Komplexe $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}(\mu_4, \eta^{2:1:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$, $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}(\mu_4, \eta^{2:1:1:1:1}\text{-}\{(\text{CO})\text{P}_4\})\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$ und $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})\}_2(\eta^{2:2:1:1:1:1}\text{-P}_8)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$ erhalten^[58].

Als weiterer Vertreter dieser Klasse von Reaktionen sei die Umsetzung von $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{thf}]$ genannt, bei der abhängig von der eingesetzten Stöchiometrie die zwei- und dreikernigen heterometallischen Komplexe $[\{(\text{triphos})\text{Co}\}(\mu, \eta^{3:1}\text{-P}_3)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]$ und $[\{(\text{triphos})\text{Co}\}(\mu_3, \eta^{3:1:1}\text{-P}_3)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ gebildet werden^[59-61]. Bei der Verwendung des ebenfalls häufig genutzten Übergangsmetallfragmentes $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ an Stelle von $[\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{thf}]$ können bei dieser Reaktion sogar alle Phosphoratome des P_3 -Rings an $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragmenten koordiniert werden^[62].

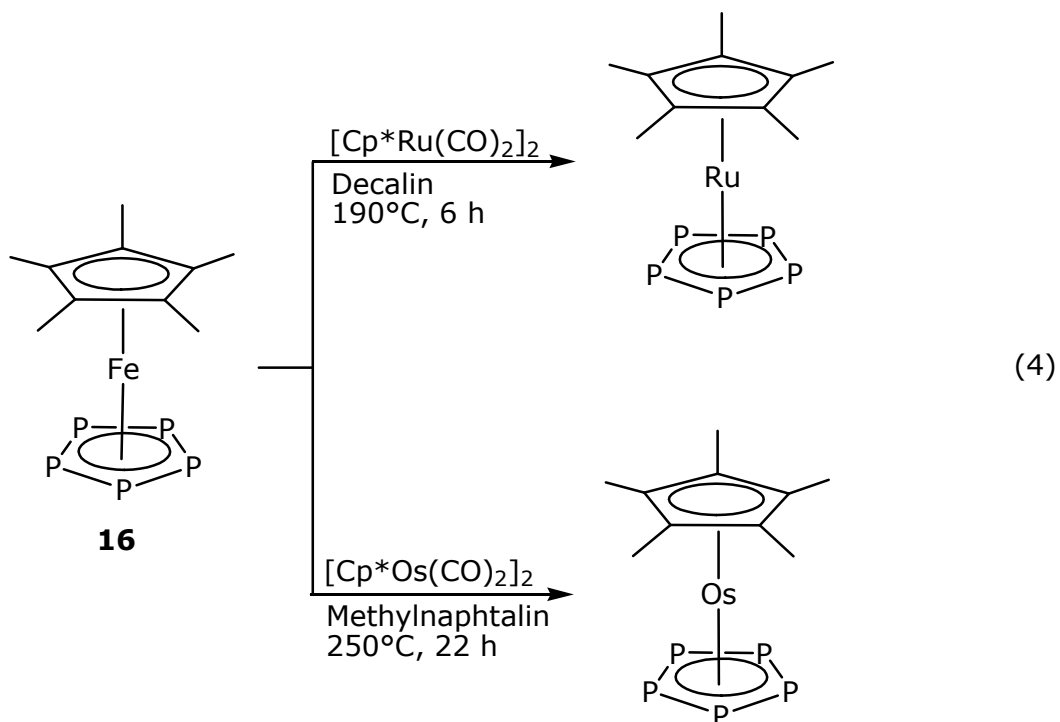
Bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**16**) mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2 \cdot \text{thf}]$ werden Mischungen der polymetallischen Komplexe $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_n]$ ($n = 1, 2, 3, 4$) erhalten^[63] (Gl. 3).



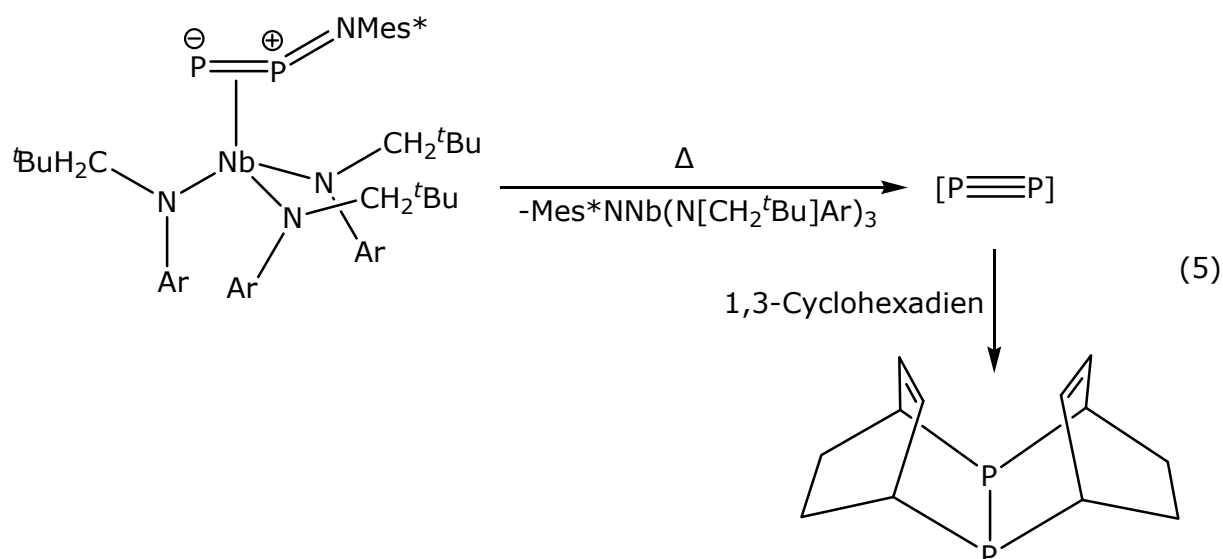
1.3 Übertragung von P_n-Einheiten ausgehend von P_n-Ligandkomplexen

Neben der Koordination an Übergangsmetallfragmente oder an Cu(I)-Halogenide bzw. Ag(I)-Salze können die E_n-Ligandkomplexe auch als Edukte zur Synthese weiterer Ligandkomplexe dienen, indem die E_n-Einheiten auf geeignete Edukte übertragen werden. Dieser Bereich der Chemie wurde bis jetzt allerdings nur wenig erforscht.

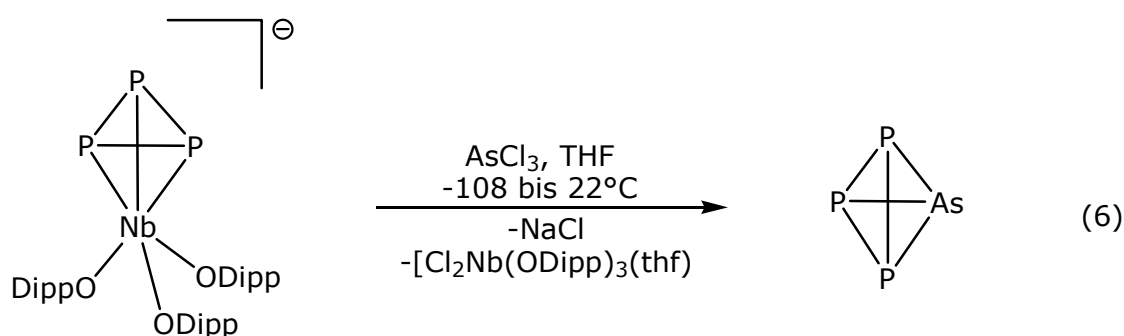
O. J. Scherer *et al.* konnten zeigen, dass unter drastischen Reaktionsbedingungen ein intramolekularer *cyclo*-P₅-Transfer von der Eisenverbindung [Cp*Fe(η⁵-P₅)] (**16**) auf die schwereren Homologen Ruthenium bzw. Osmium stattfindet (Gl. 4)^[64]. Die planare Geometrie der *cyclo*-P₅-Einheit bleibt dabei unangetastet.



In dieser Reaktion werden die Produkte $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-P}_5)]$ und $[\text{Cp}^*\text{Os}(\eta^5\text{-P}_5)]$ in einer Ausbeute von 63% bzw. 9% erhalten. Trotz der guten Ausbeute an $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^5\text{-P}_5)]$ nach Gl. 4 konnte diese Reaktion mit der Cp'' -substituierten analogen Verbindung $[\text{Cp}''\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ nicht selektiv reproduziert werden. In diesem Fall wird das gewünschte Produkt $[\text{Cp}''\text{Ru}(\eta^5\text{-P}_5)]$ nur in einer Ausbeute von ca. 9% gebildet, während eine Reihe von Eisen-Ruthenium-Clustern als Nebenprodukte entstehen^[65]. Eine besonders bemerkenswerte Übertragung einer P_2 -Einheit mit einer P-P-Dreifachbindung wurde 2006 von *Cummins et al.* publiziert^[66]. Das P_2 -Allotrop des Elements Phosphor kann gewöhnlich nur unter extremen Bedingungen erhalten werden, wie zum Beispiel in der Gasphase bei 1100 K ausgehend von P_4 ^[66]. In diesem Fall gelang es jedoch, die P_2 -Einheit, die der Diphosphaazidkomplex $[(\eta^2\text{-Mes}^*\text{NPP})\text{Nb}(\text{N}[\text{CH}_2^t\text{Bu}]\text{Ar})_3]$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-butylphenyl}$, $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) durch Erwärmen abspaltet, durch Cycloaddition an zwei Moleküle 1,3-Cyclohexadien abzufangen (Gl. 5).



Eine weitere erwähnenswerte Übertragungsreaktion stellt die Reaktion des anionischen *cyclo*- P_3 -Komplexes $[(\text{DippO})_3\text{Nb}(\eta^3\text{-P}_3)]^-$ mit AsCl_3 dar^[67]. Es konnte gezeigt werden, dass $[(\text{DippO})_3\text{Nb}(\eta^3\text{-P}_3)]^-$ eine P_3^{3-} -Einheit auf AsCl_3 unter Ausbildung des neutralen Interpnictids AsP_3 überträgt (Gl. 6).



Die hohe Anzahl von E_n -Ligandkomplexen mit ihren verschiedenen Geometrien und deren Folgereaktionen kann an dieser Stelle nur anhand von wenigen ausgewählten Beispielen erörtert werden. Der Blick in die Literatur zeigt jedoch, wie rasant sich dieses Forschungsgebiet seit seinen Anfängen zu Beginn der 70er Jahre entwickelt hat. Die vielseitige Verwendung der E_n -Ligandkomplexe stellte auch die Motivation zur Untersuchung der Reaktivität verschiedener Ligandkomplexe dar, wobei in der vorliegenden Arbeit der Schwerpunkt auf P_n -Ligandkomplexe gelegt wurde.

2 Aufgabenstellung

Das gespannte Butterflymotiv der Tetraphosphabicyclobutan-Einheit im P_n -Ligandkomplex $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**) lässt eine hohe Reaktionsbereitschaft vermuten. So konnten *O. J. Scherer et al.* zeigen, dass **11** sich in siedendem Decalin zu dem P_4 -Butadienkomplex $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**13**) und dem *cyclo*- P_5 -Komplex $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**20**) umlagert^[28]. Zusätzlich wurden bereits in meiner Diplomarbeit neue Verbindungen durch Reaktionen mit **11** dargestellt^[68]: **11** reagiert bereits bei Raumtemperatur mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ^[68]; die photochemische Anregung führt zu dem quadratisch-pyramidalen Komplex $[\{\text{FeCp}^{\text{III}}\}(\mu, \eta^{4:1}\text{-P}_4)\{\text{FeCp}^{\text{III}}(\text{CO})_2\}]$ ^[68].

Weiterhin konnten in unserem Arbeitskreis sphärische Cluster ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{IV}}\text{Ta}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-P}_4)]$ (**12**) synthetisiert werden^[69, 70]. Damit wurde gezeigt, dass im Gegensatz zu Fullerenen, deren Gerüst aus alternierenden Fünf- und Sechsringen besteht, auch ausgehend von kleineren Ringeinheiten sphärische Aggregate ausgebildet werden können. Untersuchungen im Arbeitskreis zur Nutzung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ als 3-Ring-Komponente in der Reaktion mit Cu(I)-Halogeniden führten hingegen zu dimeren Verbindungen oder linearen Polymeren^[71]. Im Unterschied dazu sollten *cyclo*- E_3 -Ringverbindungen mit symmetrischer Molekülstruktur ein geeigneteres Derivat zum Aufbau sphärischer supramolekularer Aggregate darstellen.

Als weiterer P_n -Ligandkomplex mit einer Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Einheit wurde die Zirkonverbindung $[\text{Cp}^{\text{IV}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) ausgewählt. In **14** befinden sich die beiden Cp^{IV} -Ringe in einer gewinkelten Anordnung, so dass sich die „nackte“ P_4 -Einheit in einer sterisch nahezu ungehinderten Position im Raum befindet. Diese Anordnung erscheint geradezu ideal für mögliche Koordinationsreaktionen. Des Weiteren kann das Tetraphosphabicyclobutangerüst formal durch die Spaltung von nur einer P-P-Bindung vom P_4 -Molekül abgeleitet werden, so dass **14** möglicherweise in einer ähnlichen Reaktivität wie P_4 selbst als Quelle für P_n -Fragmente genutzt werden kann. Durch Übertragung von variablen P_n -Einheiten von **14** auf geeignete Übergangsmetallverbindungen könnten somit P_n -Ligandkomplexe dargestellt werden.

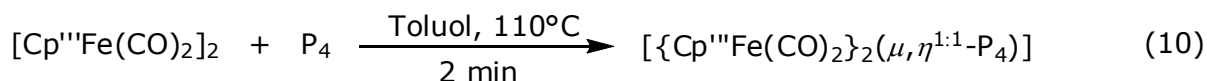
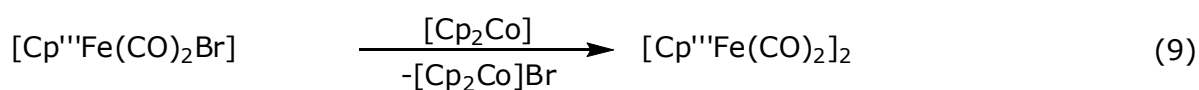
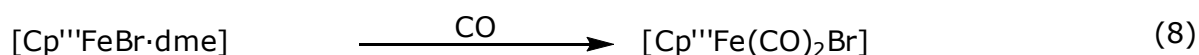
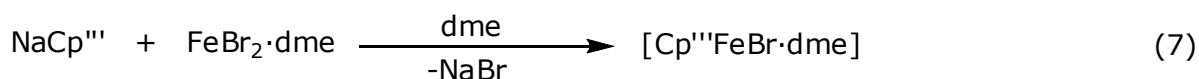
Hieraus ergeben sich folgende Aufgabenstellungen der vorliegenden Arbeit:

- Untersuchung der Reaktivität von **11** mit dem Ziel der Darstellung neuer P_n -Ligandkomplexe
- Darstellung und Erforschung der Reaktivität von $[Cp''Ni(\eta^3-P_3)]$ (**10**),
- $[Cp'''Ni(\eta^3-P_3)]$ (**21**) und $[Cp^{bn}Ni(\eta^3-P_3)]$ (**22**) gegenüber Cu(I)-Halogeniden
- Darstellung und Erforschung der Reaktivität von $[Cp'''Ni(\eta^3-As_3)]$ und $[Cp''Ni(\eta^3-Sb_3)]$ gegenüber Cu(I)-Halogeniden
- Koordinationschemische Untersuchungen von $[Cp''_2Zr(\eta^2-P_4)]$ (**14**) gegenüber ungesättigten Metallfragmenten
- Reaktivität von **14** gegenüber Übergangsmetallverbindungen, die als Vorstufen für P_n -Ligandkomplexe eingesetzt werden können

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Reaktivitätsuntersuchungen von $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**)

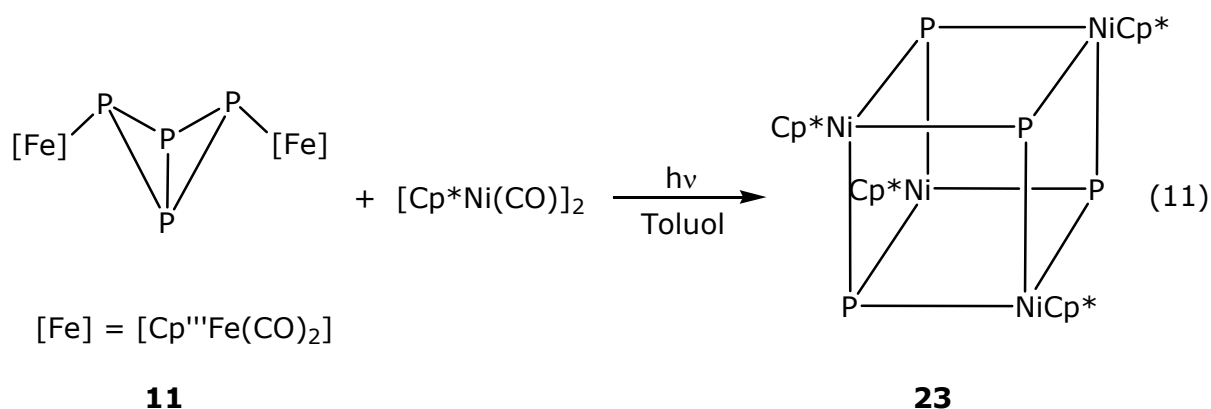
Da **11** allen Synthesen in diesem Kapitel zugrunde liegt, soll im Folgenden kurz auf die Darstellung eingegangen werden. Das durch die Metallierung von $\text{Cp}^{\text{***}}\text{H}$ mit NaNH_2 erhaltene $\text{NaCp}^{\text{***}}$ reagiert mit $\text{FeBr}_2 \cdot \text{dme}$ zu $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{FeBr} \cdot \text{dme}]$, das mit CO den 18 VE-Komplex $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ bildet. Die Reduktion mit Cobaltocen ergibt den dimeren Eisenkomplex $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ^[72], der mit P_4 in Toluol in einer Kurzzeiththermolyse zu $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ ^[28] (**11**) reagiert (Gl. 7-10).



11

3.1.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**23**)

$[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**) wird mit $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$ im Verhältnis von 1:1 vier Stunden in Toluol photolysiert, wobei ein Farbumschlag von rotbraun nach dunkelbraun stattfindet. Nachdem die Reaktionsmischung über Kieselgur filtriert und eingengt wurde, kristallisiert $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**23**) nach ca. fünf Wochen bei $+12^\circ\text{C}$ in Form von dunkelbraun-violetten Prismen (Gl. 11).



Verbindung **23** stellt hierbei nicht unbedingt das erwartete Reaktionsprodukt dar. Vielmehr sollte mit dieser Umsetzung getestet werden, ob **11** als Phosphorübertragungsreagenz zur Ausbildung der P_3 -Ringverbindung $[Cp^*Ni(\eta^3-P_3)]$ (**24**) verwendet werden kann. Die Darstellung von **24** wurde bereits von *Scherer et al.* auf einer völlig unterschiedlichen Syntheseroute und mit einer äußerst geringen Ausbeute (2.4%) publiziert^[73]. Die geringe Stabilität von **24** aufgrund des niedrigen sterischen Anspruchs des Cp^* -Substituenten führt offenbar dazu, dass es bei *Scherer* nur sehr schlecht und in der vorliegenden Reaktion überhaupt nicht dargestellt werden konnte. Stattdessen wird das Heterocuban aus vier $[Cp^*Ni]$ -Einheiten und vier Phosphoratomen gebildet. Die lange Bestrahlungszeit, die zum vollständigen Abreagieren der Edukte notwendig ist, führt auch in Gleichung 11 zu einer sehr mäßigen isolierten Ausbeute von 5%. Jedoch treten im ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts keine weiteren Signale auf. Am Ende der Bestrahlung befindet sich etwas Feststoff in der Photolyseapparatur, von dem abfiltriert wurde. Somit können nur unlösliche phosphorhaltige oder lösliche nicht-phosphorhaltige Zersetzungsprodukte entstanden sein, die die Ausbeute entscheidend mindern.

Verbindung **23** zeigt im FD-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 898$ mit dem korrekten Isotopenmuster. Weitere Fragmente infolge von Abspaltungen konnten nicht beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt bei einer Verschiebung von $\delta = 149.5$ ppm ein Singulett auf. **23** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von dunkelbraun-violetten Prismen, die sich sehr gut in Toluol und in CH_2Cl_2 lösen. Die Molekülstruktur ist in Abb. 11 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 7 bzw. 8 entnommen werden.

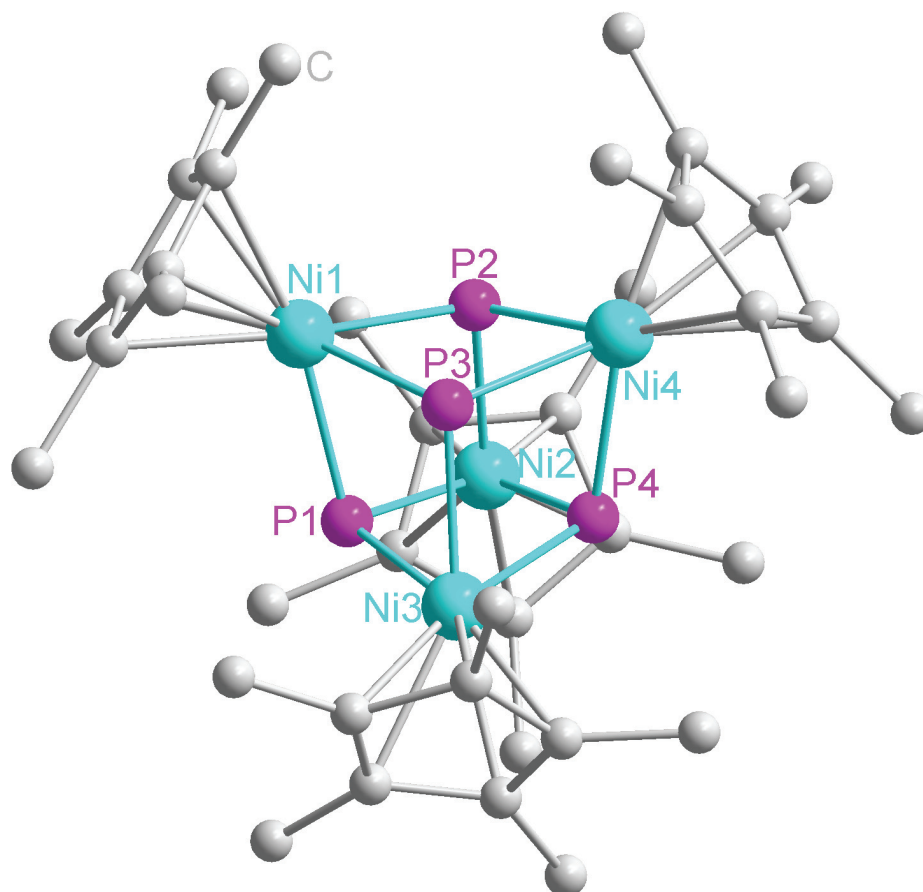


Abb. 11: Molekülstruktur von **23** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für **23**

Ni1-P1	2.220(7)	Ni2-P2	2.213(6)
Ni1-P2	2.207(7)	Ni2-P4	2.207(6)
Ni1-P3	2.206(6)	Ni3-P1	2.206(6)
Ni2-P1	2.220(7)	Ni3-P3	2.218(7)
Ni3-P4	2.229(7)	Ni4-P2	2.216(6)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für **23**

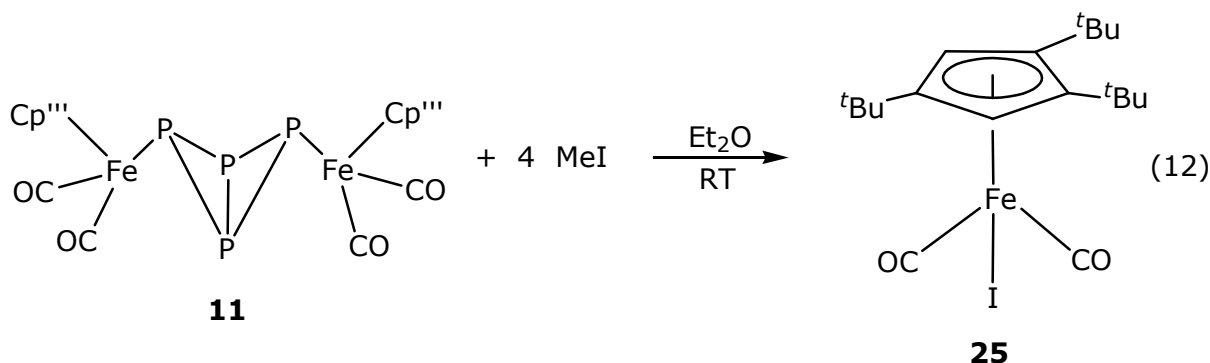
P1-Ni1-P2	75.7(2)	Ni1-P3-Ni4	104.2(3)
P1-Ni1-P3	74.6(2)	Ni3-P3-Ni4	102.5(3)
P2-Ni1-P3	74.6(2)	Ni2-P4-Ni3	104.4(2)
P1-Ni2-P2	75.6(2)	Ni1-P1-Ni2	101.7(3)
P1-Ni2-P4	74.0(2)	Ni1-P1-Ni3	103.7(2)
P2-Ni2-P4	74.5(2)	Ni2-P1-Ni3	104.7(2)
P2-Ni4-P3	74.6(2)	Ni1-P2-Ni2	102.3(3)

P2-Ni4-P4	74.4(2)	Ni1-P2-Ni4	103.5(3)
P1-Ni3-P4	73.9(2)	Ni2-P2-Ni4	103.8(3)

Die Struktur von **23** besteht aus einem Cuban-Grundgerüst aus vier Phosphoratomen und vier Nickelatomen, wobei letztere jeweils einen Cp*-Substituenten tragen. Die Verbindung weist jedoch kein gleichmäßiges Cubanmotiv mit in etwa gleichen Bindungslängen und rechten Winkeln auf, sondern zeigt in ihrem [Ni₄P₄]-Kerngerüst starke Verzerrungen. Dieser Effekt ist wohl auf den sterischen Anspruch der Cp*-Ringe zurückzuführen. So beträgt die kürzeste Ni-P-Bindungslänge nur 2.206(6) Å (Ni1-P3 und Ni3-P1), während der Abstand zwischen den Atomen Ni3 und P4 eine Länge von 2.229(7) Å aufweist. Alle anderen Ni-P-Bindungslängen befinden sich in einem Bereich zwischen diesen Maßen. Die Bindungswinkel zwischen den gerüstbildenden Ni- und P-Atomen variieren über einen großen Bereich. Der spitzeste Winkel der Struktur zwischen den Atomen P1, Ni3 und P4 beträgt nur 73.9(2)°, während der größte Winkel mit 104.7(2)° zwischen den Atomen Ni2, P1 und Ni3 gemessen wird. Auffällig erscheint die Unterteilung der Beträge der Bindungswinkel der Gerüstatome in zwei Gruppen: Die zwölf P-Ni-P-Winkel bewegen sich recht nahe um einen Durchschnittswinkel von ca. 74°, die anderen zwölf Ni-P-Ni-Winkel um einen Durchschnittswinkel von ca. 102°, so dass die Abweichung vom Idealwinkel von 90°C auf diese Weise ausgeglichen wird. O. J. Scherer konnte durch die Thermolyse von [Cp*Ni(CO)]₂ mit weißem Phosphor ein ähnliches Cuban darstellen, das jedoch aus drei NiCp*-Fragmenten und fünf P-Atomen besteht^[73]. In diesem befinden sich die Ni-P-Abstände im genau gleichen Bereich wie in **23**. Auch in diesem Cuban werden Winkel von deutlich über 90° und deutlich unter 90° gemessen. Jedoch streuen die Winkel über einen wesentlich größeren Bereich als in **23**, so dass eine Angabe von Durchschnittswerten nicht sinnvoll erscheint. O. J. Scherer publizierte ebenfalls die Darstellung (durch Thermolyse der entsprechenden Nickeldimere [Cp^RNi(CO)]₂ mit P₄) zweier weiterer Cubane mit einem [Ni₄P₄]-Grundgerüst mit [η^5 -C₅H₄CH₃]- bzw. [η^5 -C₅H₄^tBu]-Substituenten am Nickelatom^[17]. Jedoch wurden die Strukturen dieser Verbindungen nicht berichtet, so dass auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel an dieser Stelle verzichtet werden muss.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**25**)

$[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**) wird mit vier Äquivalenten MeI zwölf Stunden in Et_2O bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbwechsel von rotbraun zu einem dunklen Orange stattfindet. Nach der Filtration über Kieselgur kristallisiert $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**25**) nach ca. 12 Wochen aus der eingeeengten Lösung bei -28°C als große orange Nadeln (Gl. 12).



Bei dieser Reaktion kann keine Methylierung eines oder mehrerer Phosphoratome beobachtet werden. Stattdessen wird durch den formalen nucleophilen Angriff eines Iodatoms auf ein Eisenatom im Edukt $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**) die Verbindung $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**25**) vom Grundgerüst abgespalten. Die Umsetzung verläuft nicht vollständig; Kristalle von **25** konnten nur in einer Ausbeute von 18% isoliert werden. Jedoch treten im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weder Phosphorsignale des Edukts noch Signale von möglichen Nebenprodukten auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Mutterlauge enthält ebenfalls keine Signale. Auch mittels Massenspektrometrie konnten keine verbindlichen Hinweise auf den Verbleib des restlichen Edukts **11** gefunden werden. Allerdings enthält die Mutterlauge größere Mengen einer in allen gängigen Lösungsmitteln vollkommen unlöslichen orangeroten Substanz. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Phosphoratome von **11** unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen als roter Phosphor oder als Oligophosphane ausfallen und sich daher nur noch nicht phosphorhaltige Fragmente oder mögliche, nicht identifizierte Nebenprodukte in Lösung befinden.

Verbindung **25** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 472$. Des Weiteren können Fragmente beobachtet werden, die aus der Abspaltung von einer bzw. von beiden CO-Gruppen resultieren. Der Basispeak bei $m/z = 401$ entspricht dem Fragment $[\text{M}^+ - 2\text{CO}, -\text{Me}]$. Im IR-Spektrum sind zwei charakteristische CO-Valenzbanden bei 2022 und 1979 cm^{-1} sichtbar. **25** kristallisiert in der Raumgruppe $Pca2$ in Form von großen orangen Nadeln, die sich in allen gängigen organischen Solventien lösen. Die Molekülstruktur

im Kristall ist in Abb. 12 wiedergegeben, die Bindungslängen und –winkel können den Tabellen 9 bzw. 10 entnommen werden.

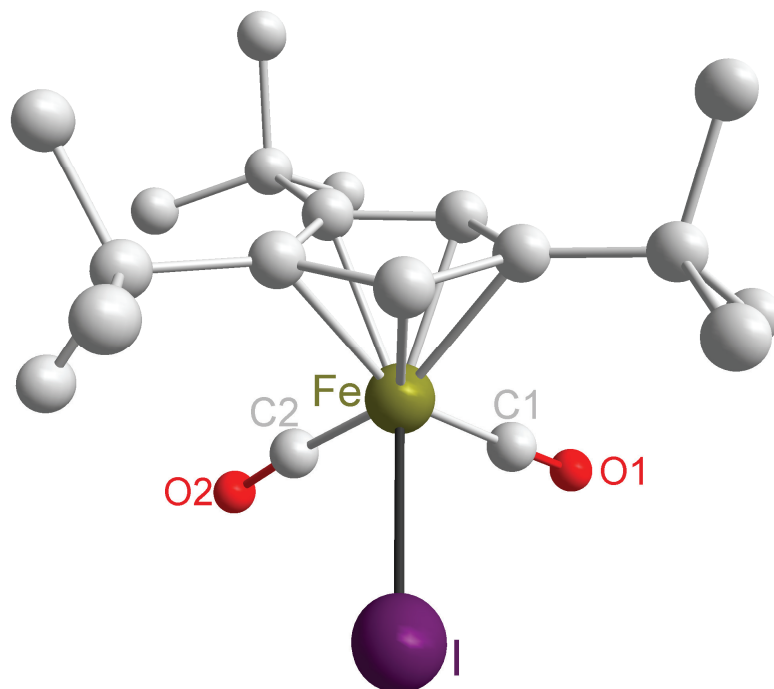


Abb. 12: Molekülstruktur von **25** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **25**

Fe-C2	1.739(13)	C1-O1	1.140(12)
Fe-C1	1.770(12)	C2-O2	1.196(12)
Fe-I	2.619(2)		

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **25**

C2-Fe-C1	90.6(5)	C1-Fe-I	92.4(4)
C2-Fe-I	89.5(4)		

Die Struktur von **25** kann als „dreibeiniger Klavierstuhl“ bezeichnet werden. Das literaturbekannte Cp-Analogon $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$ wird durch die Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ mit I_2 in siedendem Chloroform dargestellt^[74]. Obwohl die Darstellung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$ bereits 1956 publiziert wurde, wurde die Synthese von **25** in der Literatur nicht beschrieben. Auch wenn die Struktur von **25** einfach erscheinen mag, so wird die Stammverbindung $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}]$ für eine Vielzahl von Synthesen in den

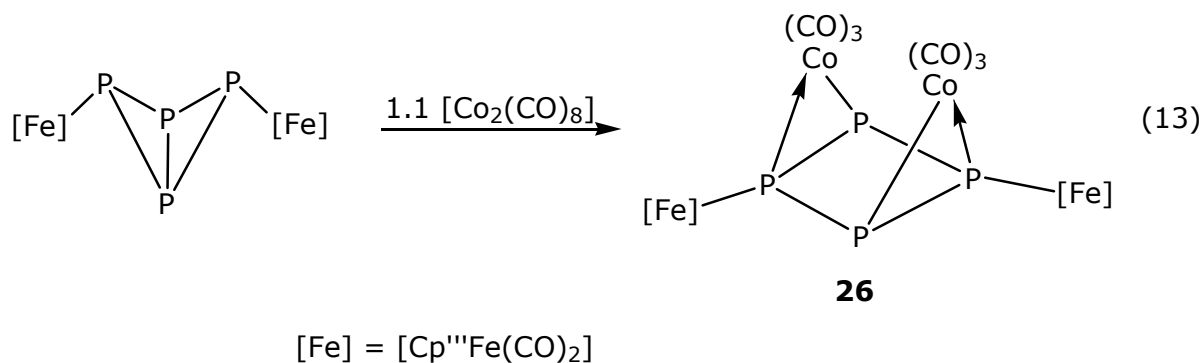
unterschiedlichsten Bereichen der Chemie verwendet. So entsteht aus der Umsetzung des zweizähnigen Phosphanylborohydrids $K_2[(P(BH)_3(Ph)CH_2)_2]$ mit zwei Äquivalenten $[CpFe(CO)_2I]$ der dinukleare Eisenkomplex $[(CpFe(CO)_2)_2-\mu-(P(BH_3)(Ph)CH_2)_2]$ ^[75]. Durch palladiumkatalysierte Transmetallierung zwischen $[CpFe(CO)_2I]$ und Arylzink- oder Arylborverbindungen können verschiedene funktionalisierte Eisenkomplexe synthetisiert werden^[76]. Die methylsubstituierte Verbindung $[CpFe(CO)_2Me]$ dient als Katalysator zur Darstellung von einer Reihe von Kohlenstoff-Nanostrukturen^[77]. Die im Vergleich zu $[CpFe(CO)_2I]$ erhöhte Löslichkeit von $[Cp'''Fe(CO)_2I]$ könnte Verbindung **25** im Hinblick auf zukünftige Synthesen noch attraktiver erscheinen lassen.

3.1.3 Synthese und Charakterisierung von



Die Darstellung von **26** gelang bereits in meiner Diplomarbeit^[68]. Jedoch wurde **26** nur durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie, FD-Massenspektroskopie sowie durch IR-Spektroskopie charakterisiert, da keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten. Somit wurden nur Vorschläge für die Struktur von **26** erörtert, die sich jedoch im Rückblick als nicht zutreffend erwiesen^[68]. Die korrekte Strukturbestimmung durch Röntgenstrukturanalyse erfolgte erst im Rahmen der vorliegenden Dissertation. Daher sollen an dieser Stelle nur die neuen Erkenntnisse dieser Arbeit ausführlich diskutiert werden; die bereits vorhandenen Ergebnisse werden nur insoweit eingebunden, wie es für das Gesamtverständnis notwendig erscheint.

$[\{Cp'''Fe(CO)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}-P_4)]$ (**11**) wird mit $[Co_2(CO)_8]$ im Verhältnis von 1:1.1 in CH_2Cl_2 bei $-20^\circ C$ über Nacht gerührt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Bereits am folgenden Morgen befinden sich dunkelbraune Nadeln von **26** an der Schlenkwand. Die Kristallisation wird anschließend bei $-28^\circ C$ in der Tiefkühltruhe vervollständigt (Gl. 13).



Im FD-Massenspektrum kann der Molekülionenpeak von **26** nicht beobachtet werden. Stattdessen treten bei $m/z = 1072$ und $m/z = 1044$ Fragmente mit den entsprechenden Isotopenmustern auf, die durch sukzessive Abspaltung von zwei CO-Gruppen aus **26** entstehen. Das IR-Spektrum von **26** zeigt die Schwingungen der endständigen CO-Gruppen bei Wellenzahlen von 2041, 2019, 1977 und 1955 cm^{-1} . Im IR-Spektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **26** wird jedoch eine zusätzliche Schwingung bei 1712 cm^{-1} gefunden, die im Bereich einer verbrückenden CO-Gruppe liegt. Da in der Festkörperstruktur von **26** keine verbrückenden CO-Gruppen existieren, lässt diese Beobachtung auf Dynamik in Lösung schließen. Wahrscheinlich finden wie im Eisenkomplex $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ Prozesse der Öffnung und Neubildung von CO-Brücken statt^[78]. So könnten ein oder mehrere der terminalen CO-Gruppen in Lösung CO-Brücken zwischen den beiden Cobaltatomen bilden.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum in C_6D_6 (25°C) können zwei Multipletts bei -15.6 ppm und 25.2 ppm beobachtet werden. Dabei deutet die Aufspaltung der Signalgruppen auf ein AA'XX'-Spinsystem hin. Um die Kopplungskonstanten im ^{31}P -NMR-Spektrum zu bestimmen, wurde das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als AA'XX'-Spinsystem mit dem Programm WINDAISY^[79] simuliert (Abb. 14). Die P-P-Kopplungskonstanten werden in Tabelle 11 angegeben. Die Zuordnung der Phosphoratome orientiert sich am Cyclotetraphosphan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}_2^t\text{Bu}]_2$ ^[80] und wird in Abbildung 13 gezeigt.

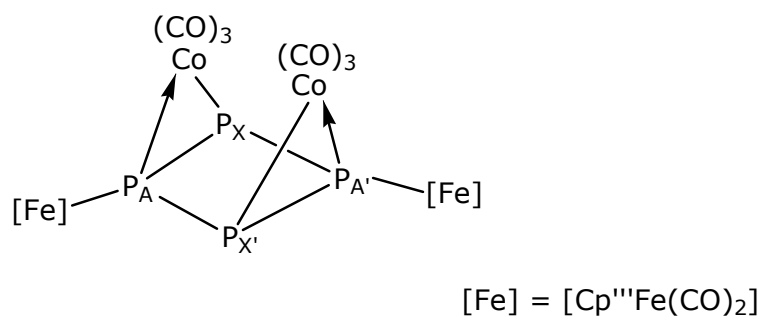


Abb. 13: Zuordnung der Phosphoratome in **26**

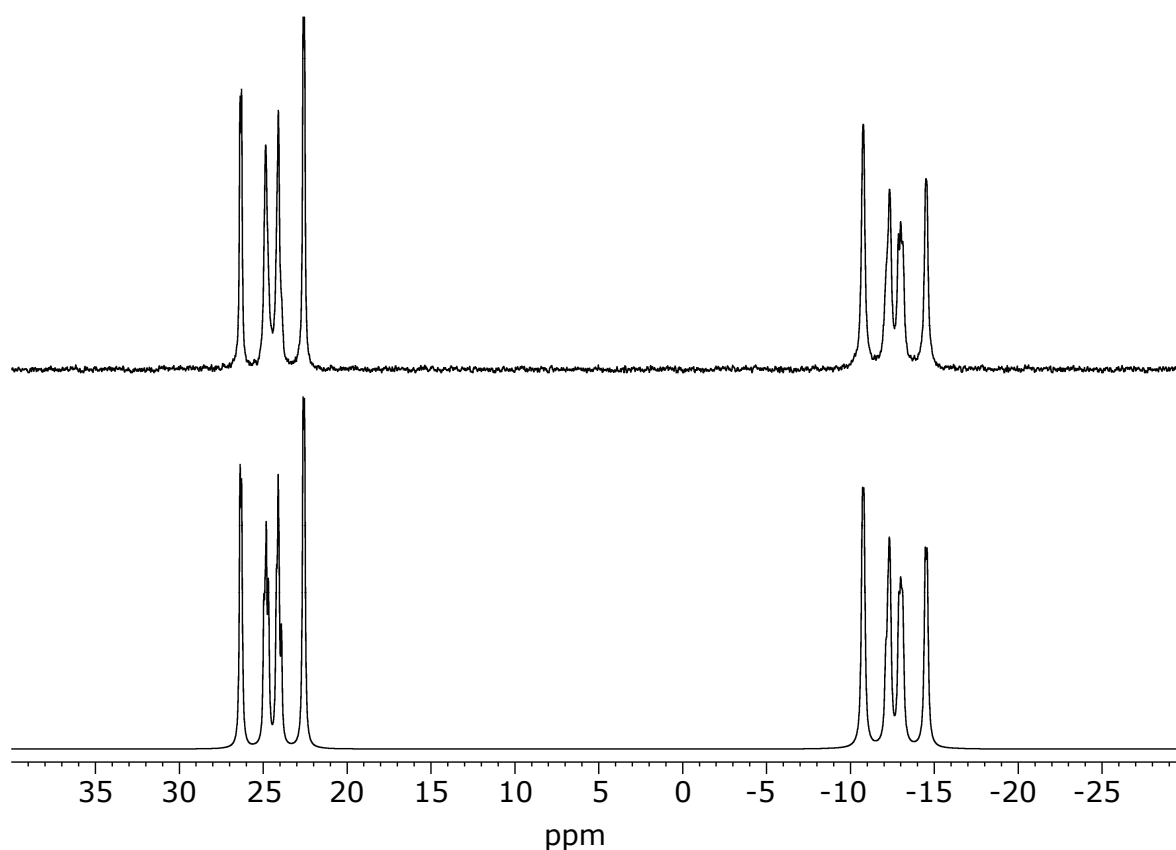


Abb. 14: Experimentelles (CD_2Cl_2 , RT, oben) und simuliertes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **26**

Tabelle 11: Kopplungskonstanten [Hz] aus dem simulierten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **26**

Kern	δ (ppm)	Kopplungskonstanten [Hz]
P_A	24.39	27.7 [$^2J(\text{A},\text{A}')$], 369.1 [$^1J(\text{A},\text{X})$], 237.5 [$^1J(\text{A},\text{X}')$]
$\text{P}_{\text{A}'}$	24.40	250.5 [$^1J(\text{A}',\text{X})$], 361.1 [$^1J(\text{A}',\text{X}')$]
P_X	-12.60	-5.5 [$^2J(\text{X},\text{X}')$]
$\text{P}_{\text{X}'}$	-12.59	

Da, wie bereits erwähnt, das Auftreten einer verbrückenden CO-Schwingung im IR-Spektrum einer Lösung von **26** in CH_2Cl_2 auf Dynamik in Lösung schließen lässt, wurden Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **26** in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abb. 15). Wie aus den Spektren ersichtlich ist, bewegen sich die beiden Signalgruppen mit sinkender Temperatur immer weiter aufeinander zu. Die Hochfeldverschiebung des Multipletts bei $\delta = 24.4$ ppm (CD_2Cl_2 ,

25°C) fällt dabei etwas stärker aus als die Tieffeldverschiebung des Multipletts bei $\delta = -12.6$ ppm (CD_2Cl_2 , 25°C). Das Aufspaltungsmuster der beiden Multipletts bleibt bis -40°C nahezu unverändert. Ab -60°C werden die Signale breiter und bei -80°C können nur noch zwei sehr breite, unaufgelöste Peaks beobachtet werden. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass in einer Lösung von **26** diverse Prozesse der Ausbildung, Spaltung und Neubildung von CO-Brücken auftreten. Jedoch kann dies nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die breiten Signale bei tieferen Temperaturen können auch durch die verhinderte Rotation der $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragmente sowie des Cp^{III} -Liganden verursacht werden. Die dynamischen Prozesse werden zwar bei -80°C verlangsamt, aber nicht vollständig verhindert.

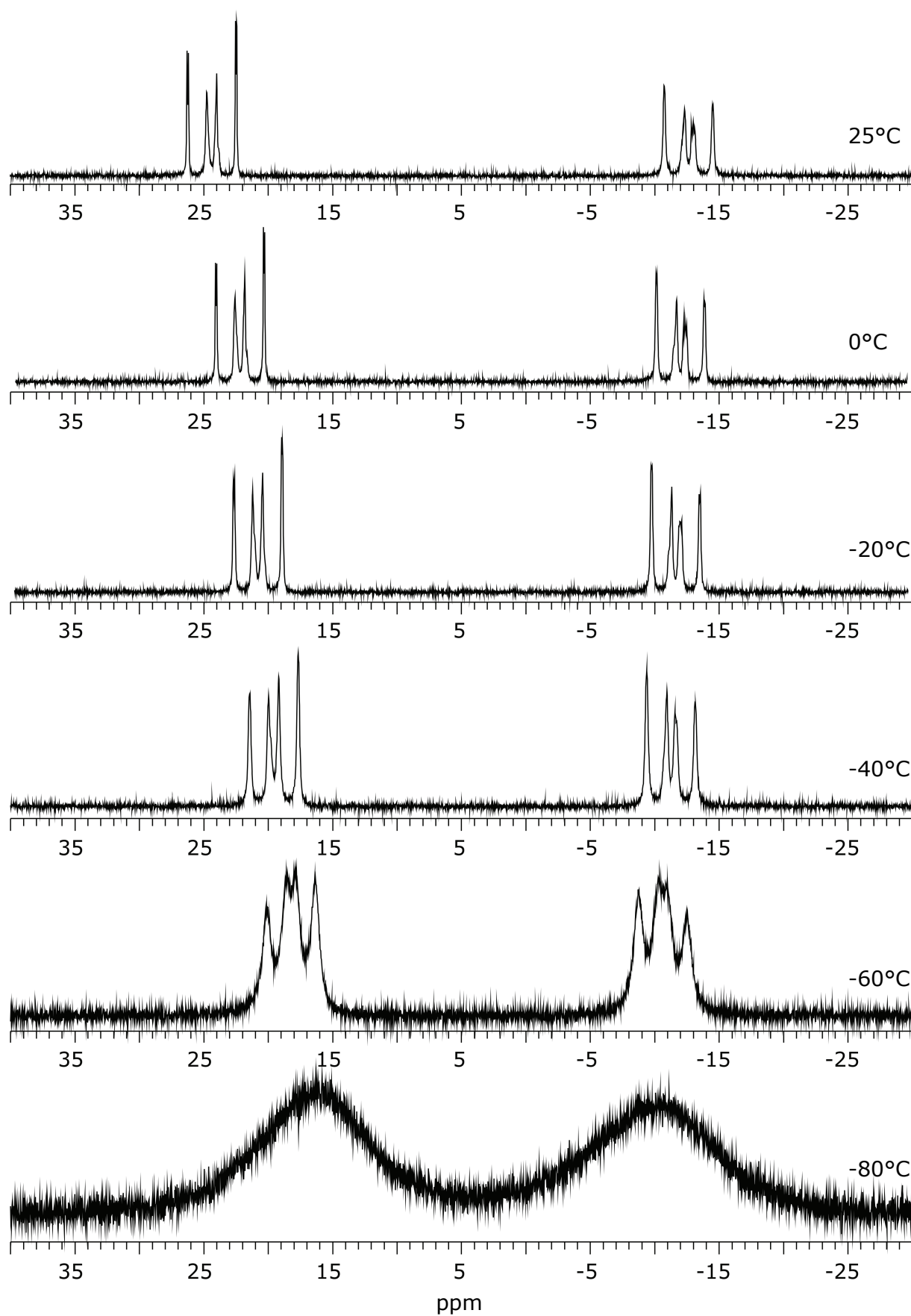


Abb. 15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **26** bei verschiedenen Temperaturen

26 kristallisiert in der Raumgruppe *Cc* in Form von dunkelbraunen Nadeln, die sich sehr gut in CH_2Cl_2 lösen. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 16 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 12 bzw. 13 entnommen werden.

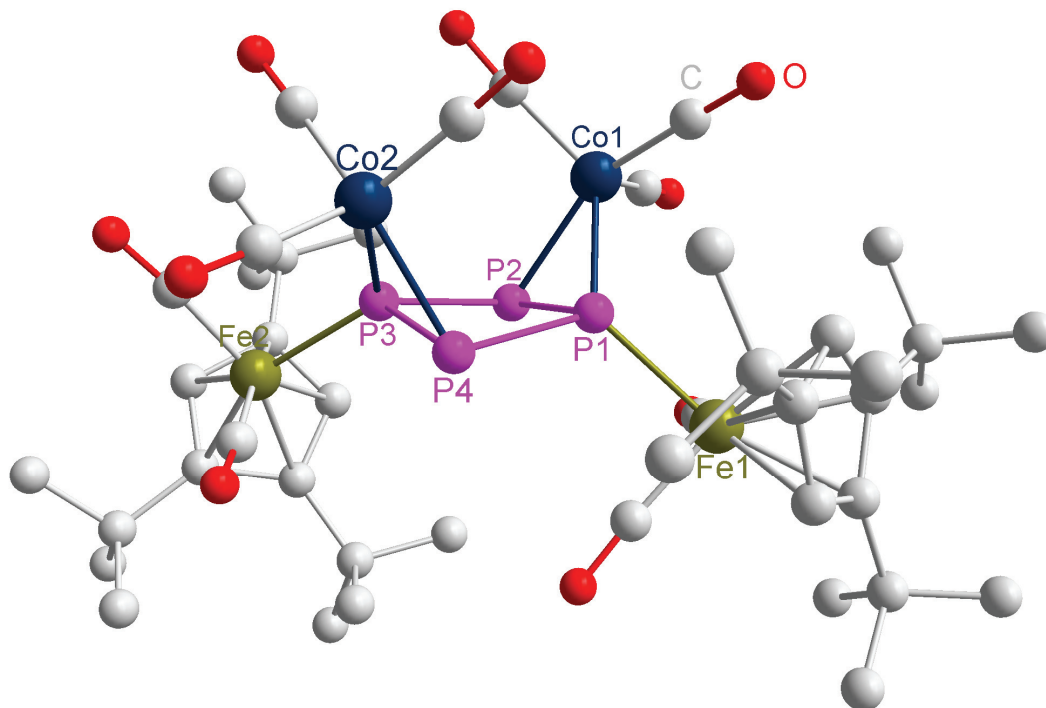


Abb. 16: Molekülstruktur von **26** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für **26**

Co1-P1	2.2667(12)	Fe2-P3	2.2879(13)
Co1-P2	2.2760(13)	P1-P4	2.2923(15)
Co2-P3	2.2441(12)	P1-P2	2.1352(15)
Co2-P4	2.2872(13)	P2-P3	2.2802(15)
Fe1-P1	2.2959(12)	P3-P4	2.1361(15)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für **26**

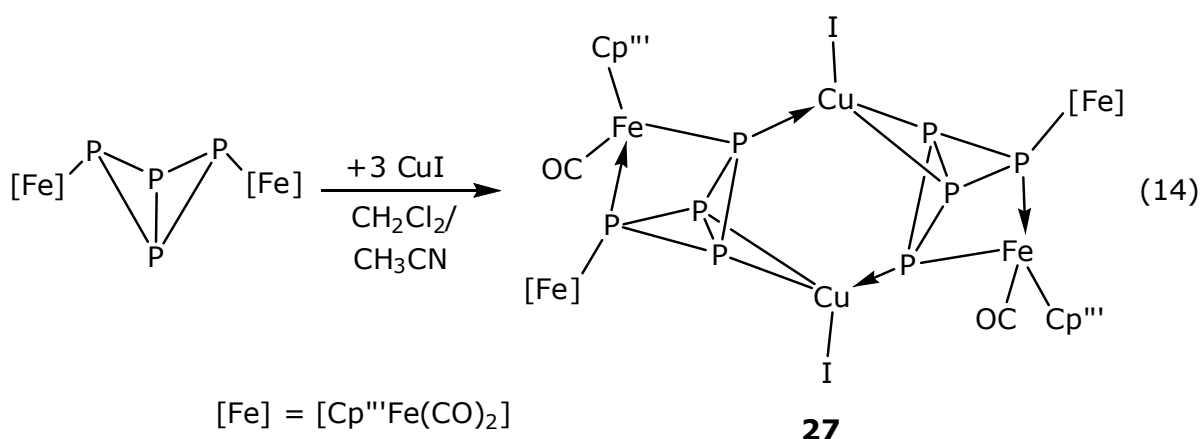
P1-Co1-P2	56.07(4)	P2-P1-P4	91.22(5)
P3-Co2-P4	56.24(4)	P1-P2-P3	87.10(5)
Co1-P1-Fe1	125.65(5)	Co2-P3-Fe2	121.79(5)
Co1-P1-P2	62.18(5)	P2-P3-P4	91.53(6)
Co1-P1-P4	119.24(5)	P1-P4-P3	86.76(5)

26 kann als Tetraphosphacyclobutan angesehen werden, in dem jeweils zwei $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ - bzw. $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ -Fragmente als Substituenten fungieren. Hierbei werden mit jeweils einem P-Atom 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen ausgebildet. Zusätzlich koordinieren zwei P-Atome an die $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ -Fragmente, wodurch jedes Co-Atom 18 Valenzelektronen erreicht. Das $[\text{P}_4\text{Co}_2]$ -Grundgerüst der Struktur von **26** ähnelt stark einer „Wannenkonformation“, wie sie für organische Sechsringe bekannt ist. Die Phosphoratome P1 und P3 binden jeweils an ein $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragment, die beiden Cobaltatome tragen jeweils drei CO-Gruppen. Im Gegensatz zum Edukt **11** existiert keine Bindung mehr zwischen den Phosphoratomen P2 und P4. Allerdings stellen die vier P-Atome nicht wie im organischen Sechsring eine planare Fläche dar; der Torsionswinkel beträgt 13.4° . Dies ist auf die Koordination der P-Atome P3 und P1 an die Co-Atome Co2 und Co1 zurückzuführen. Auf Grund dessen ergeben sich stark unterschiedliche P-P-Bindungslängen im Phosphor-Vierring. So betragen die Abstände zwischen den Atomen P1-P2 und P3-P4 nur $2.1352(15)$ Å bzw. $2.1361(15)$ Å, während die Atome P1-P4 und P2-P3 schon $2.2923(15)$ Å und $2.2802(15)$ Å voneinander entfernt sind. Ähnlich lange P-P-Abstände werden in $\text{Ag}(\eta^2\text{-P}_4)_2^+[(\text{RO})_3\text{Al-F-Al(OR)}_3]^-$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$) gemessen^[81]. Tetraorganocyclotetra-phosphane besitzen ein gefaltetes P_4 -Gerüst mit Torsionswinkeln von 25° bis 46° ^[82]. Auch die Co-P-Bindungslängen stellen sich wegen der Verzerrung nicht einheitlich dar. Dies kann ebenfalls mit der Koordination der P-Atome P3 und P1 an die Co-Atome Co2 und Co1 erklärt werden, da dative P-Co-Bindungen tendenziell kürzer sind als kovalente P-Co-Bindungen. So misst die kürzeste Co-P-Bindung zwischen den Atomen Co2-P3 $2.2441(12)$ Å, die längste Co-P-Bindung hingegen $2.2872(13)$ Å zwischen den Atomen Co2-P4. Die Fe-P-Bindungen von **26** mit $2.2959(12)$ Å (Fe1-P1) und $2.2879(13)$ Å (Fe2-P3) erweisen sich etwas kürzer als die entsprechenden Fe-P-Bindungen im Edukt $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**), die $2.3552(19)$ Å bzw. $2.348(2)$ Å betragen^[28]. Im P_n -Ligandkomplex $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Co}(\eta^2\text{-P}_4)]$ ^[83], in dem die beiden äußeren Phosphoratome des P_4 -Butterflymotivs an ein Cobaltatom binden, betragen die Co-P-Bindungslängen $2.261(1)$ Å bzw. $2.255(1)$ Å und liegen damit in einem ähnlichen Bereich wie in Verbindung **26**. Wesentlich kürzere Bindungslängen hingegen können in dem multinuklearen Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{CoP}_4\}\{\text{FeCp}^*\}]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}$) beobachtet werden^[84], der aus der Cothermolyse von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\text{CO})_2]$ zugänglich ist. In dieser Verbindung bildet das mit Cp^{R} substituierte Cobaltatom mit vier Phosphoratomen einen Fünfring, der das Mitteldeck des Sandwichkomplexes darstellt. Dadurch betragen die Abstände des Cobaltatoms zu den beiden benachbarten Phosphoratomen im Ring nur $2.1570(5)$ Å bzw. $2.1615(6)$ Å.

3.1.4 Synthese und Charakterisierung von

$[\{\text{Cp}^{\text{III}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\{\text{Cp}^{\text{III}}(\text{CO})\text{Fe}\}(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)(\text{CuI})]_2$ (**27**)

Eine Lösung von $[\{\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**) in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von CuI in 7 ml CH_3CN überschichtet (Gl. 14). An der Phasengrenze entsteht sofort eine leuchtend lila gefärbte Mischphase. Innerhalb von ca. drei Wochen durchmischen sich die beiden Phasen vollständig und die Lösung färbt sich immer mehr bräunlich. Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch am Vakuum entfernt und der braune Rückstand wird mit einem Gemisch aus Hexan und Toluol extrahiert. Nach der Filtration über Kieselgur kristallisiert **27** bereits beim Einengen der Lösung als braune Plättchen mit 1.4 Molekülen CH_2Cl_2 pro Formeleinheit. Der beschriebene Farbverlauf tritt auch bei den analogen Umsetzungen mit CuBr und CuI unter identischen Bedingungen auf, jedoch konnten bei diesen Reaktionen keine Kristalle von **27** erhalten werden.



Es ist wahrscheinlich, dass die braune Verbindung **27** nicht das Produkt ist, das beim Aufeinandertreffen der beiden Phasen die intensive Lilafärbung ergab. Jedoch konnten trotz vielfacher Bemühungen keine Kristalle dieser lilafarbenen Substanz erhalten werden. Die lilafarbene Lösung wird mit fortschreitender Aufbewahrungsdauer immer brauner, egal ob bei Raumtemperatur, im Kühlschrank oder in der Tiefkühltruhe. Auch die Aufnahme eines ^{31}P -NMR-Spektrums der lilafarbenen Lösung kann keine Hinweise auf die Zusammensetzung dieser Substanz geben, da nur sehr breite, wenig aufgelöste Signale auftreten. Aufgrund der extrem intensiven Färbung kann auch die Möglichkeit des Auftretens radikalischer Prozesse nicht ausgeschlossen werden.

Die Darstellung von **27** in kristalliner Form gelang nur einmal im Verlauf der vorliegenden Arbeit. Bei allen weiteren Umsetzungen wurde zwar der beschriebene Farbverlauf beobachtet, jedoch konnten keine Kristalle von **27** erhalten werden.

Daher konnte **27** nur in Ansätzen charakterisiert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von kristallinem **27** zeigt ebenso wie das ^{31}P -NMR-Spektrum der braunen, vollständig durchmischten Reaktionslösung (Abb. 58, Kap. 7.1) keine scharfen Phosphorsignale, sondern nur breite, wenig aufgelöste Peaks. Bei Verbindungen dieser Art treten häufig dynamische Prozesse auf, die dann im ^{31}P -NMR-Spektrum zu breiten Signalen führen. Ein Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrum der kristallinen Verbindung **27** konnte aufgrund geringer Substanzmengen nicht aufgenommen werden. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt zwei scharfe terminale CO-Banden bei $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2022$ und 1979 cm^{-1} . Die Lage dieser Banden entspricht jedoch exakt denen von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**25**). Daher liegt die Vermutung nahe, dass in der Reaktionsmischung Redoxprozesse ablaufen und u. a. Verbindung **25** gebildet wird. Weiterhin tritt eine Bande bei 1604 cm^{-1} auf. Für die Annahme von μ -CO-Gruppen liegt diese Wellenzahl recht niedrig; möglicherweise muss eine μ_3 -CO-Koordination in Betracht gezogen werden, wobei auch hierfür die Wellenzahl ungewöhnlich niedrig erscheint. Eine eindeutige Zuordnung des Signals bei $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1604\text{ cm}^{-1}$ kann nicht vorgenommen werden.

Im ESI-Massenspektrum der Reaktionslösung können im Kationenmodus verschiedene Fragmente beobachtet werden, die jedoch nicht definitiv zugeordnet werden können. U. a. erscheint bei $m/z = 1634$ ein Peak, der dem Fragment $\text{M}^+ - \text{Cu} - 2\text{I}$ entsprechen könnte, wobei auch diese Zuordnung nicht mit absoluter Sicherheit getroffen werden kann. Schließlich ist im negativen Bereich des Spektrums bei $m/z = 317$ ein Peak für $[\text{CuI}_2]^-$ sichtbar.

Verbindung **27** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}$ in Form von braunen Plättchen, die sich mäßig in polaren Solventien wie CH_2Cl_2 oder THF lösen. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 17 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 14 bzw. 15 entnommen werden.

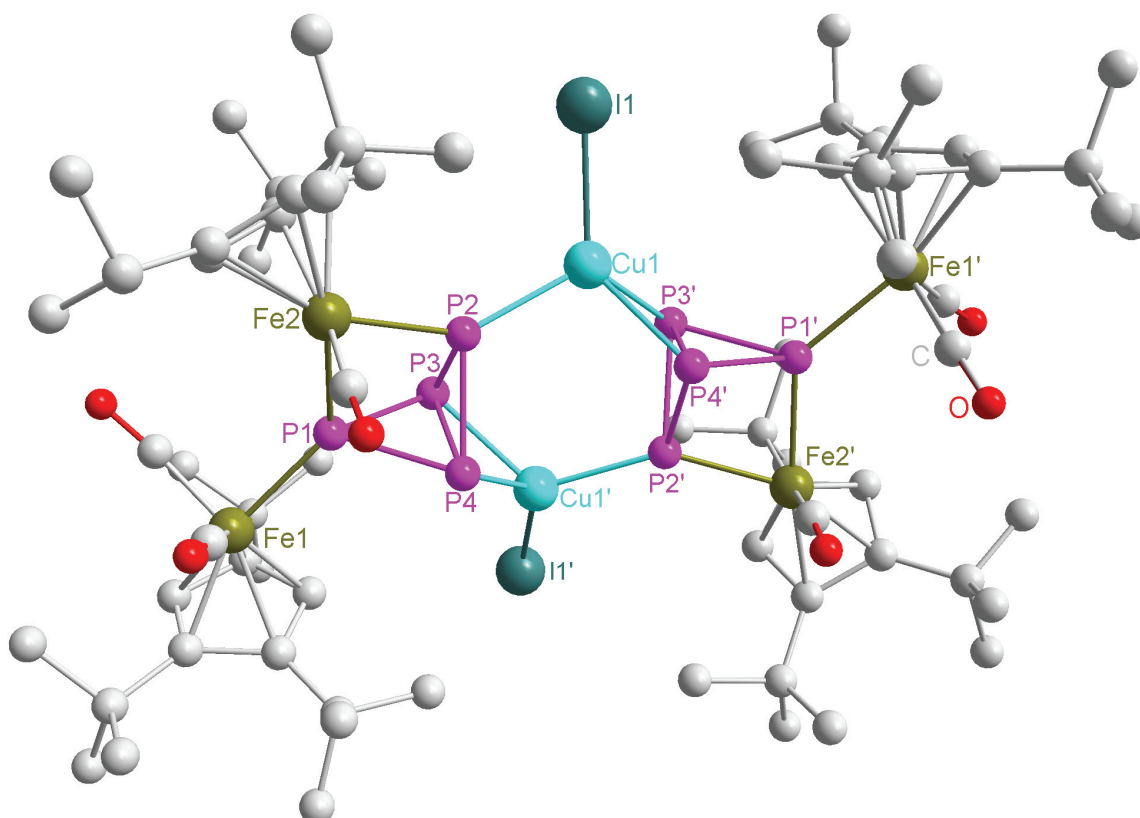


Abb. 17: Molekülstruktur von **27** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **27**

I1-Cu1	2.528(2)	Fe2-P1	2.268(4)
Cu1-P2	2.295(4)	P1-P4	2.231(5)
Cu1-P4'	2.341(5)	P1-P3	2.245(5)
Cu1-P3'	2.386(4)	P2-P3	2.212(6)
Fe1-P1	2.297(4)	P2-P4	2.216(6)
Fe2-P2	2.260(4)	P3-P4	2.271(7)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **27**

P2-Cu1-P3	118.13(15)	P3-P2-P4	61.70(20)
P4-Cu1'-P3	57.41(16)	P3-P2-Cu1	106.50(20)
P2-Cu1-I1	116.81(13)	P2-P3-P1	74.00(19)
P2-Fe2-P1	72.65(15)	P2-P3-P4	59.20(20)
P4-P1-P3	60.97(19)	P1-P3-P4	59.22(18)
P4-P1-Fe2	96.09(18)	P2-P3-Cu1	99.90(20)
Fe2-P1-Fe1	131.23(17)	P2-P4-P1	74.18(18)

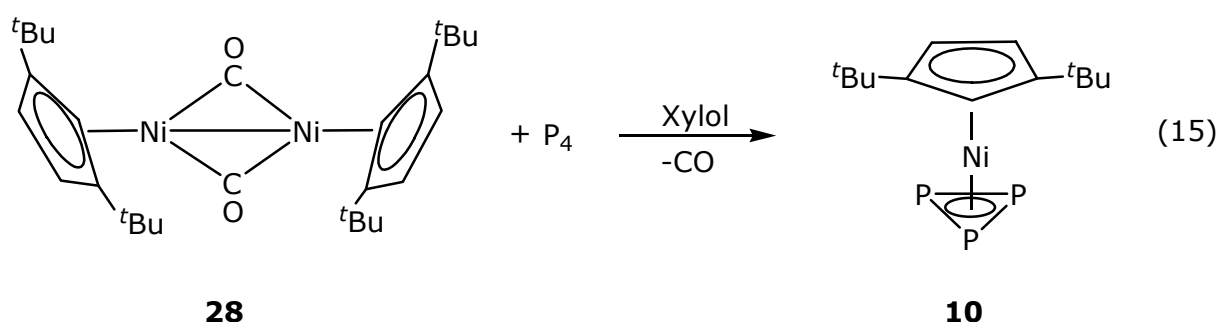
Die Struktur von **27** besteht aus zwei Molekülen des Edukts [$\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**11**), die durch zwei CuI-Brücken verbunden sind. Jedoch bleiben die beiden Eduktmoleküle nicht vollständig erhalten: Pro Molekül wird eine CO-Gruppe abgespalten, so dass nun die beiden Eisenatome Fe2 und Fe2' jeweils nur noch eine CO-Gruppe tragen. Um das dadurch entstandene Elektronendefizit auszugleichen, bilden die beiden Phosphoratome P1 bzw. P1' eine koordinative Bindung über jeweils 2.268(4) Å zu den Atomen Fe2 bzw. Fe2' aus. Die kovalenten Bindungen P2-Fe2 und P2'-Fe2' bleiben erhalten und sind mit 2.260(4) Å etwas kürzer als die kovalenten Bindungen zwischen den Atomen P1-Fe1 bzw. P1'-Fe1' (2.297(4) Å). Die Ausbildung der CuI-Brücken erfolgt über eine koordinative Bindung der beiden Phosphoratome P2 zu Cu1 bzw. P2' zu Cu1'. Weiterhin können die beiden Bindungen P3-P4 bzw. P3'-P4' jeweils als Zwei-Elektronen-Donor angesehen werden (π -Koordination), so dass die Kupferatome eine Valenzelektronenzahl von 16 erreichen. Die koordinativen Bindungen P2-Cu1 bzw. P2'-Cu1' stellen sich mit 2.295(4) Å etwas kürzer dar als die Cu-P- π -Bindungen (Cu1-P4' und Cu1'-P4: 2.341(5) Å, Cu1-P3' und Cu1'-P3: 2.386(4) Å). Die Abstände P1-Fe1 und P1'-Fe1' in **27** messen nur noch 2.297(4) Å, während im Edukt **11** die entsprechenden Abstände 2.3552(19) Å bzw. 2.348(2) Å betragen^[28]. Noch kürzere Fe-P-Bindungen liegen in der Verbindung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PCH}_3)_4]$ vor^[85], die einen sechsgliedrigen Ring aus zwei Eisenatomen und vier Phosphoratomen aufbaut. Hier betragen die Fe-P-Distanzen nur noch zwischen 2.215(3) Å und 2.221(3) Å.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass die Reaktivität von **11** ein breites Spektrum umfasst. So kann **11** nicht nur zur Synthese von neuen P_n -Ligandkomplexen verwendet werden, wie in der vorliegenden Arbeit und auch bereits während meiner Diplomarbeit gezeigt wurde. **11** kann ebenso als geeignetes Edukt für koordinationschemische Untersuchungen dienen. Da dieser Bereich jedoch nicht das Hauptthema der vorliegenden Arbeit darstellte, wurden die Experimente in diesem Bereich nicht vertieft.

3.2 Synthese und Reaktivität von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**)

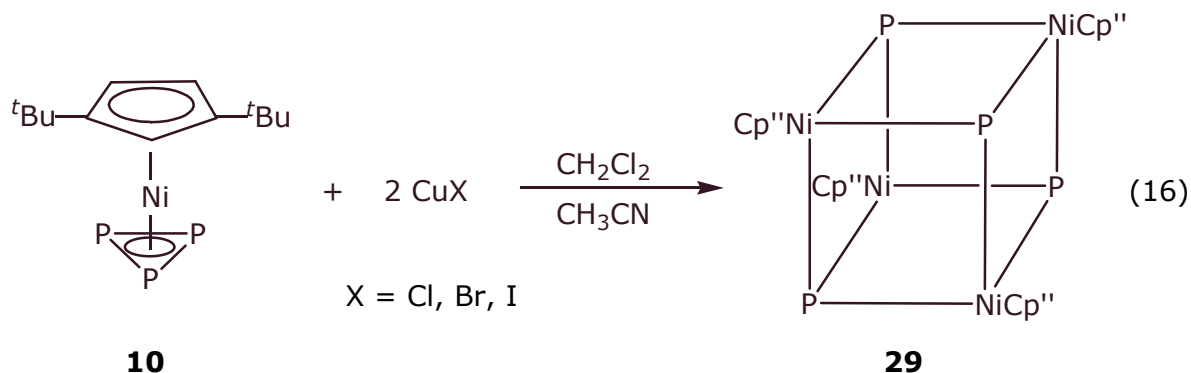
3.2.1 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**)

Die Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**), die in der Literatur von *Scherer et al.* veröffentlicht wurde, beruht auf Gleichung 15^[17]. Jedoch wurde unseres Wissens in der Literatur die Synthese des Edukts $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**28**) nicht beschrieben, so dass im Rahmen meiner Diplomarbeit ein neuer Syntheseweg zur Darstellung von **10** erarbeitet wurde^[68].



3.2.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**29**)

Auf eine Lösung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) in CH_2Cl_2 wird eine Lösungsmittelphase von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ im Verhältnis von 1:1 geschichtet. Auf diese Zwischenphase wiederum werden zwei Äquivalente CuCl in CH_3CN geschichtet. Nach dem Durchmischen der Phasen unter Lichtausschluss befinden sich nach ca. drei Wochen einige schwarze Plättchen von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**29**) an der Schlenkwand. Die gleiche Überschichtungsreaktion wurde auch unter identischen Bedingungen mit CuBr und CuI durchgeführt, wobei ebenfalls wenige Kristalle von **29** erhalten wurden (Gl. 16).



Am Boden des Schlenks existieren bei allen Umsetzungen größere Mengen eines in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslichen schwarzbraunen Pulvers. Bei der Durchführung dieser Experimente ohne Lösungsmittelzwischen-schicht kann zu Beginn der Durchmischung an der Phasengrenze sofort die Bildung von unlöslichem Pulver beobachtet werden. Die sehr geringen Ausbeuten an **29** werfen die Frage nach dem Verbleib des restlichen Edukts $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) auf. Ein Molekül $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) enthält drei Phosphoratome, im Produkt **29** jedoch tritt pro $[\text{Cp}''\text{Ni}]$ -Fragment nur ein einziges Phosphoratom auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung können auch bei einer hohen Anzahl an Scans nur wenige nicht zuordenbare Signale mit einem sehr schlechten Signal-Rausch-Verhältnis detektiert werden. Massenspektren, die von der überstehenden Lösung aufgenommen wurden, lieferten keine Hinweise auf weitere mögliche Produkte. Der Rückstand entzog sich aufgrund seiner Unlöslichkeit den gängigen Analysemethoden. Auf eine C,H-Analyse wurde aufgrund der offensichtlichen Inhomogenität des Pulvers verzichtet. Möglicherweise findet eine Zersetzung von **10** statt.

Mit der Reproduzierbarkeit von **29** tritt ein weiteres Problem auf. Die oben beschriebenen drei Überschichtungsreaktionen mit CuCl, CuBr und CuI konnten jeweils einmal zu Beginn der vorliegenden Arbeit realisiert werden. Alle weiteren Versuche der Darstellung von **29** scheiterten trotz identischer Reaktionsbedingungen. Es konnten keine Kristalle mehr erhalten werden, nur das unlösliche Pulver am Schlenkboden war weiterhin jedes Mal vorhanden. Daher konnte aufgrund der fehlenden Menge an Substanz die Verbindung **29** nicht vollständig charakterisiert werden.

Verbindung **29** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak mit dem erwarteten Isotopenmuster bei $m/z = 1066$. Ein weiterer Peak resultiert aus dem Zerfall von **29** in zwei Teile, so dass bei $m/z = 532$ ein Fragment auftritt, das genau der Hälfte von **29** entspricht. Verbindung **29** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von schwarzen Plättchen, die sich in allen gängigen organischen Solventien lösen. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 18 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 16 bzw. 17 entnommen werden.

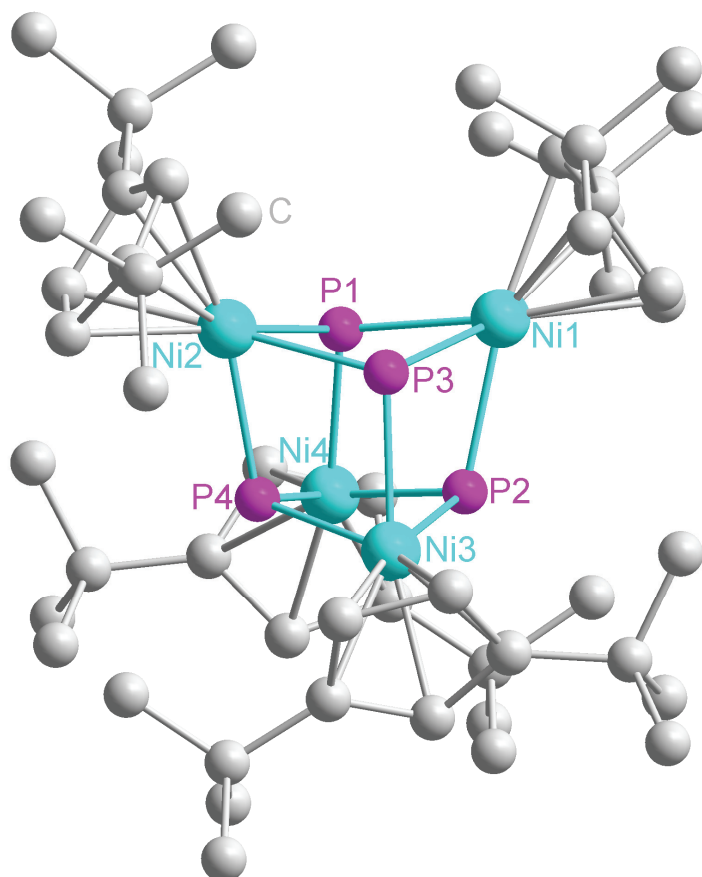


Abb. 18: Molekülstruktur von **29** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **29**

Ni1-P1	2.2167(11)	Ni3-P2	2.2167(11)
Ni1-P2	2.2296(10)	Ni3-P3	2.2268(10)
Ni1-P3	2.2284(11)	Ni3-P4	2.2231(11)
Ni2-P1	2.2249(11)	Ni4-P1	2.2267(10)
Ni2-P3	2.2164(11)	Ni4-P2	2.2316(11)
Ni2-P4	2.2227(10)	Ni4-P4	2.2119(11)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **29**

P1-Ni1-P2	72.14(4)	Ni1-P1-Ni2	103.83(4)
P1-Ni1-P3	73.26(4)	Ni1-P1-Ni4	106.11(4)
P2-Ni1-P3	71.96(4)	Ni2-P1-Ni4	105.09(4)
P1-Ni2-P3	73.33(4)	Ni1-P2-Ni3	105.95(4)
P1-Ni2-P4	72.36(4)	Ni1-P2-Ni4	105.50(4)
P3-Ni2-P4	72.76(4)	Ni3-P2-Ni4	103.63(4)

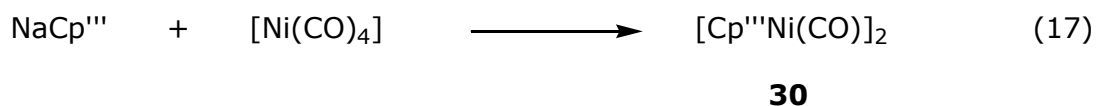
P2-Ni3-P3	72.23(4)	Ni1-P3-Ni2	103.72(4)
P2-Ni3-P4	73.24(4)	Ni1-P3-Ni3	105.65(4)
P3-Ni3-P4	72.56(4)	Ni2-P3-Ni3	105.19(4)
P1-Ni4-P2	71.91(4)	Ni2-P4-Ni3	105.10(4)
P1-Ni4-P4	72.53(4)	Ni2-P4-Ni4	105.66(4)
P2-Ni4-P4	73.17(4)	Ni3-P4-Ni4	104.07(4)

Die Struktur von **29** zeigt ein Heterocubangerüst, das aus vier Phosphoratomen und vier Nickelatomen mit jeweils einem Cp''-Substituenten besteht. Wie in Verbindung **23** existiert auch hier kein gleichmäßiges Cubanmotiv mit annähernd gleichen Bindungslängen und rechten Winkeln, statt dessen tritt eine starke Verzerrung im [P₄Ni₄]-Grundgerüst auf. Dieser Effekt beruht sehr wahrscheinlich auf dem sterischen Anspruch der Cp''-Substituenten. In der Folge variieren die Ni-P-Bindungslängen von 2.2119(11) Å zwischen den Atomen Ni4 und P4 bis 2.2316(11) Å zwischen den Atomen Ni4 und P2. Alle weiteren Ni-P-Abstände befinden sich in einem Bereich zwischen diesen Maßen. Die Bindungswinkel im [Ni₄P₄]-Grundgerüst können in zwei Gruppen unterteilt werden: Während sich alle P-Ni-P-Winkel sehr nahe um einen Durchschnittswert von 72.6° bewegen, weichen alle Ni-P-Ni-Winkel nur geringfügig von einem Durchschnittswert von 104.9° ab. Wie schon im Kapitel 3.1.1 dargelegt, publizierte *O. J. Scherer* die Synthese zweier Cubane mit einem [Ni₄P₄]-Grundgerüst mit [η^5 -C₅H₄CH₃]- bzw. [η^5 -C₅H₄^tBu]-Substituenten am Nickelatom^[17], jedoch ohne röntgenographische Daten. Der Vergleich mit dem ebenfalls von *O. J. Scherer* veröffentlichten Cuban [(Cp*Ni)₃(μ_3 -P)(μ_3, η^6 -P₄)]^[73] zeigt, dass die Ni-P-Bindungslängen in diesen beiden Cubanen kaum voneinander abweichen; offensichtlich üben weder der kleinere Ligand Cp* noch der Austausch eines Nickelatoms gegen ein Phosphoratom einen entscheidenden Einfluss auf die Bindungslängen aus. Die Bindungswinkel in [(Cp*Ni)₃(μ_3 -P)(μ_3, η^6 -P₄)] bewegen sich in einem Bereich zwischen 73.3(1)° und 107.3(1)°, jedoch streuen die Winkel über diesen gesamten Bereich und bewegen sich nicht wie in **29** sehr nahe um zwei Durchschnittswinkel.

3.3 Synthese und Reaktivität von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**)

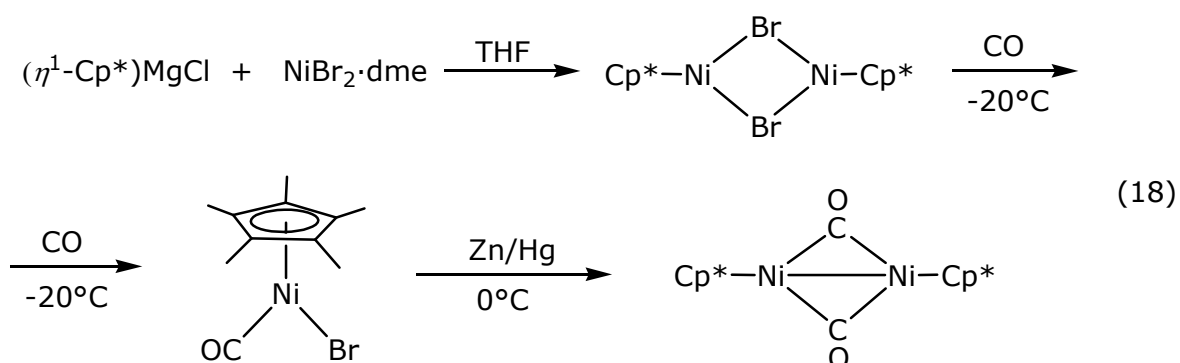
3.3.1 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**)

Die Synthese von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**), dem $\text{Cp}^{\text{***}}$ -Analogon von **28**, wurde bereits in der Literatur von *Sitzmann et al.* beschrieben^[86] (Gl. 17).

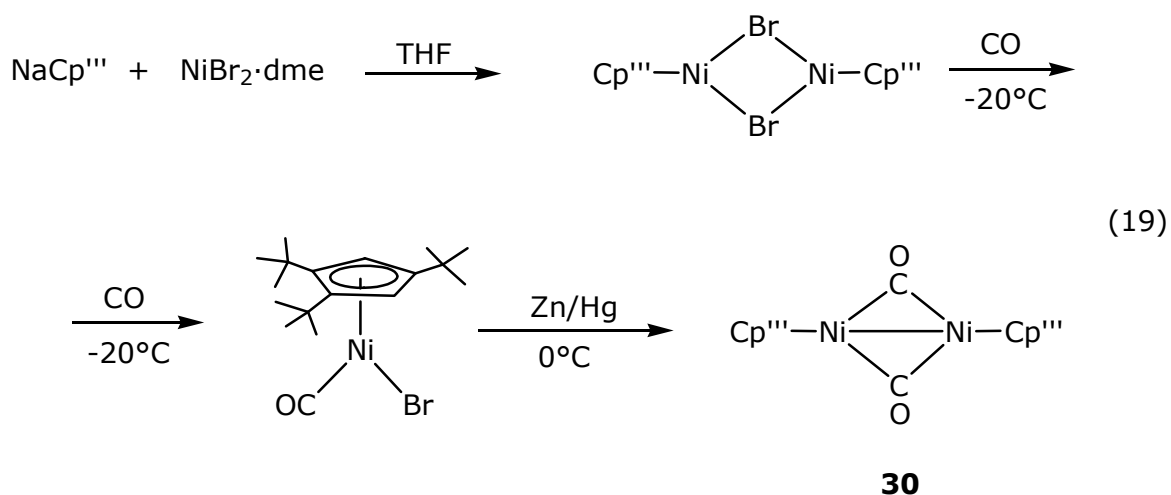


Die in der Literatur angegebene Ausbeute von 57% konnte im Rahmen meiner Diplomarbeit^[68] auch nach mehrmaligen Versuchen nicht annähernd erreicht werden. Durch die langen Reaktionszeiten (12 h bei 50°C in THF, anschließend 5 h in siedendem THF) bilden sich schwarze, unlösliche Zersetzungsprodukte, die die Ausbeute entscheidend herabsetzen. Nach wiederholter Darstellung von **30** nach Gl. 17 wurde ausreichend Substanz erhalten, um **30** in einem sehr kleinen Ansatz mit einem Überschuss an weißem Phosphor umzusetzen (Gl. 20). Dabei wurde $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) in einer sehr geringen Ausbeute von nur 9% als dunkelrotes, nicht analysenreines Pulver erhalten^[68]. Da jedoch $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) als wichtiges Edukt für die vorliegende Dissertation dienen sollte, wurden im Rahmen dieser Dissertation neue Synthesewege zur Darstellung sowohl von **30** als auch von **21** erforscht.

In der Literatur ist die Darstellung des Cp^* -Analogons $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$ von **30** als Eintopfreaktion nach Gleichung 18 beschrieben^[87].

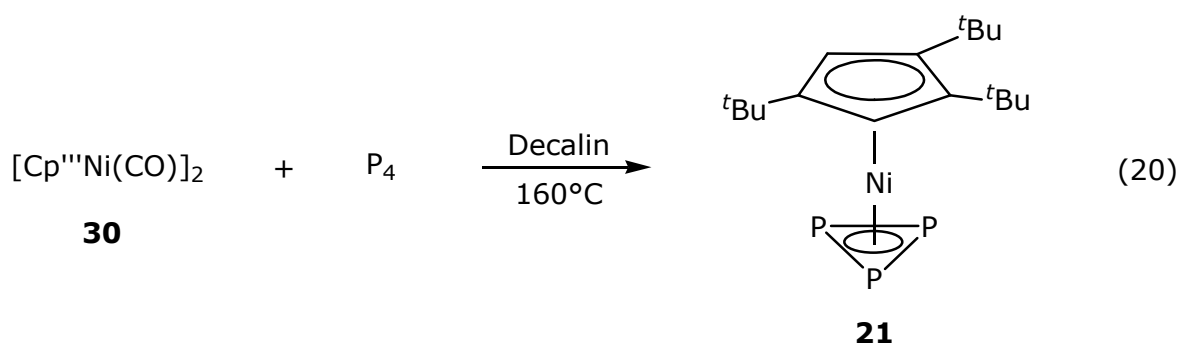


Unter der Verwendung von $\text{NaCp}^{\text{***}}$ statt $(\eta^1\text{-Cp}^*)\text{MgCl}$ kann **30** nach dieser Vorschrift in hervorragenden Ausbeuten und analysenrein dargestellt werden (Gl. 19).



Es erstaunt jedoch, dass sowohl $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$ als auch **30** mit sterisch so unterschiedlichen Substituenten wie Cp^* bzw. Cp''' auf diese Weise synthetisiert werden können, während das Cp'' -Analogon **28** nur bei kleinen Ansatzgrößen nach Gleichung 19 reagiert. Bei größeren Ansätzen hingegen reagieren NaCp'' und $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ zu NiCp''_2 ^[68]. Die Gründe hierfür sind nicht geklärt.

Im Gegensatz zu meiner Diplomarbeit^[68] wurde nun zur Darstellung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) das Dimer $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) nicht mehr 30 Minuten in siedendem Decalin mit P_4 umgesetzt, sondern mit P_4 ca. 90 Minuten bei 160°C in Decalin gerührt (IR-Kontrolle). Dadurch kann die Ausbeute an **21** auf bis zu 49% gesteigert werden (Gl. 20). Bei der anschließenden chromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsmischung über SiO_2 wird **21** als einzige Fraktion mit Pentan eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt **21** als leuchtend oranger, für einige Wochen luftstabiler Feststoff. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch langsames Entfernen des Lösungsmittels von einer Pentanlösung von **21** erhalten werden.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **21** zeigt die Signale der Methylgruppen des Cp''' -Rings bei $\delta = 1.05$, 1.22 und die Signale der Ringprotonen bei $\delta = 5.32$ ppm. Im ^{31}P -NMR-

Spektrum tritt bei $\delta = -163.5$ ppm ein Singulett auf. Verbindung **21** zeigt im EI-Massenspektrum den Moleküllenpeak mit dem entsprechenden Isotopenmuster bei $m/z = 483$. Ein weiterer Peak, der durch die Abspaltung einer Methylgruppe aus **21** resultiert, kann bei $m/z = 369$ detektiert werden. **21** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von orangen Parallelepipeden, die sich sehr gut in allen gängigen organischen Solventien lösen. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 19 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 18 bzw. 19 entnommen werden.

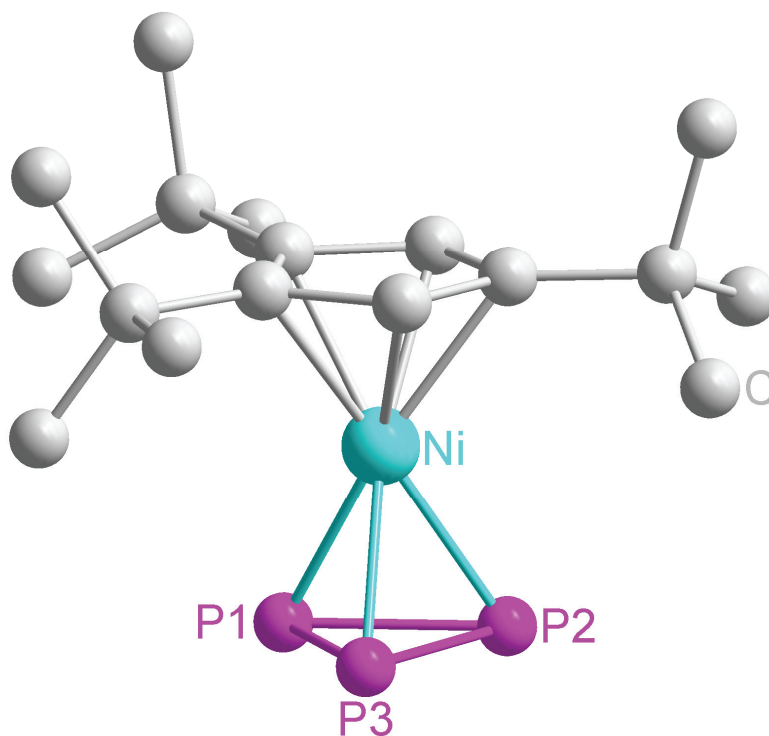


Abb. 19: Molekülstruktur von **21** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **21**

Ni-P1	2.2345(5)	P1-P2	2.1434(6)
Ni-P2	2.2440(5)	P1-P3	2.1465(6)
Ni-P3	2.2441(5)	P2-P3	2.1394(6)

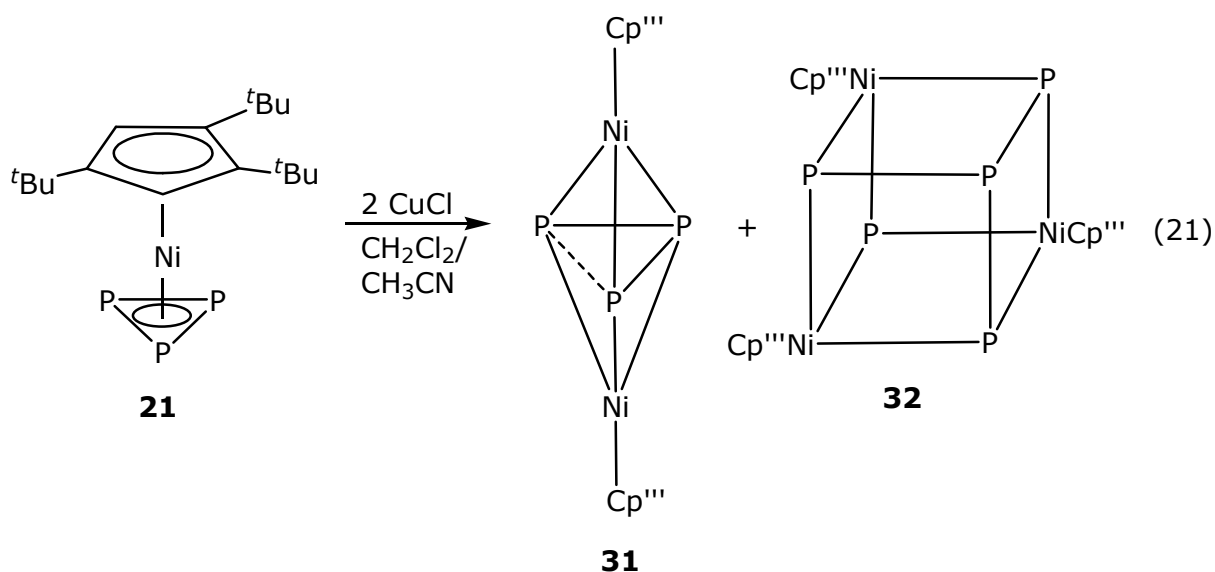
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **21**

P1-Ni-P2	57.19(2)	P2-P1-P3	59.83(2)
P1-Ni-P3	57.28(2)	P1-P2-P3	60.16(2)
P1-Ni-C1	123.36(4)	P1-P3-P2	60.02(2)

Verbindung **21** bildet einen Sandwich-Komplex, in dem eine $[\text{Cp}'''\text{Ni}]$ -Einheit an drei Phosphoratome gebunden ist. Die Ni-P-Bindungslängen mit Beträgen zwischen 2.2345(5) Å (Ni-P1) und 2.2441(5) Å (Ni-P3) erweisen sich nur als minimal länger als die entsprechenden Bindungslängen der analogen Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]^{[73]}$ bzw. $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]^{[17]}$. Die P-P-Bindungslängen von **21** jedoch variieren im Vergleich mit denen des Cp^* - bzw. Cp'' -Analogons. So bewegen sich die P-P-Bindungslängen in $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**24**) in einem Bereich zwischen 2.091(3) und 2.119(2) Å. Auch in $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) erreichen die P-P-Abstände nur Werte zwischen 2.090(2) und 2.110(2) Å, während in Verbindung **21** die P-P-Abstände mit Distanzen von 2.1394(6), 2.1465(6) und 2.1434(6) Å deutlich verlängert erscheinen. Die Bindungswinkel im P_3 -Ring stellen sich mit Werten um die 60° bei allen drei Verbindungen als fast identisch dar.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (**31**) und $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_3(\mu_3\text{-P})(\mu_3, \eta^6\text{-P}_4)]$ (**32**)

Auf eine Lösung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) in CH_2Cl_2 wird eine Lösungsmittelschicht von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ im Verhältnis 1:1 geschichtet. Auf diese Phase werden wiederum zwei Äquivalente CuCl in CH_3CN geschichtet. Nach dem Durchmischen der Phasen wird die Reaktionsmischung über Kieselgur filtriert; das Filtrat wird mit CH_2Cl_2 und CH_3CN versetzt und mit Et_2O überschichtet. Von der durchgemischten Lösung wird das Lösungsmittelgemisch sehr langsam abkondensiert. Im Reaktionsschlenk verbleiben gelbe Plättchen von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (**31**) und schwarze Nadeln von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_3(\mu_3\text{-P})(\mu_3, \eta^6\text{-P}_4)]$ (**32**) sowie ein schwarzbrauner, unlöslicher Rückstand (Gl. 21).



Während mit **32** ein weiterer Vertreter der bekannten Substanzklasse der Cubane erhalten wurde, wurde mit der Synthese von **31** Neuland betreten: **31** stellt unseres Wissens nach den ersten bekannten neutralen Nickeltripeldecker mit einem Phosphormitteldeck und aromatischen Ringsystemen im Ober- und Unterdeck dar. *L. Sacconi et al.* konnten durch die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ mit 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (=triphos) und einem Überschuss an weißem Phosphor die zweikernige Nickelverbindung $[\{(\text{triphos})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)][\text{BF}_4]_2$ darstellen^[88]. Dieser Tripeldecker ist nicht neutral wie **31** und besteht aus $[\{(\text{triphos})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]^{2+}$ -Kationen und BF_4^- -Anionen. Jedoch stellt der phosphorhaltige Ligand *Triphos* kein planares aromatisches Ringsystem dar und kann somit nicht als vergleichbares „Deck“ angesehen werden. Eine ähnliche tripeldeckerartige Anordnung kann auch in der ionischen Verbindung $[(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Ni}(\mu\text{-Br})_3\text{Ni}(\text{C}_3\text{Ph}_3)](\text{C}_3\text{Ph}_3)$ ^[89, 90] beobachtet werden. Allerdings existiert hier keine Bindung zwischen den Bromatomen, die das formale Mitteldeck des Komplexes bilden.

Bei dieser Reaktion traten verschiedene Probleme auf. So wurden die Verbindungen **31** und **32** nur in einer sehr geringen Ausbeute von jeweils wenigen Kristallen erhalten. Die Reaktion konnte trotz vieler Bemühungen nicht reproduziert werden, so dass die beiden Produkte **31** und **32** nicht im vollen Umfang charakterisiert werden konnten. Weiterhin kann im ^{31}P -NMR-Spektrum der Mutterlauge das Singulett von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) beobachtet werden, so dass das Edukt offensichtlich nicht vollständig abreagierte. Der schwarzbraune Rückstand entzieht sich jedoch aufgrund seiner Unlöslichkeit den gängigen Analysemethoden. Da im Edukt $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) die Phosphoratome in einer Dreiringanordnung vorliegen, muss bei der

Entstehung des Cubans **32** formal eine P_2 -Einheit abgespalten worden sein. C. C. Cummins *et al.* konnten zeigen, dass bei der Erwärmung der Verbindung $[(\eta^2\text{-Mes}^*\text{NPP})\text{Nb}(\text{N}[\text{Np}]\text{Ar})_3]$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tert-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ und $\text{Np} = \text{Neopentyl}$) auf 65°C in reinem 1,3-Cyclohexadien eine P_2 -Einheit abgespalten wird, wobei diese unter Addition an zwei Moleküle 1,3-Cyclohexadien abgefangen werden konnte^[66] (siehe auch Gl. 5). In Anlehnung an diese Synthese wurde bei der vorliegenden Umsetzung ebenfalls 1,3-Cyclohexadien zugegeben. Jedoch konnten weder in der Überschichtung bei Raumtemperatur noch in einer Reaktion, die unter Rühren und Erhitzen durchgeführt wurde, das oben genannte Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

Verbindung **31** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von gelben Plättchen, die sich gut in den gängigen organischen Solventien lösen. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 20a wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 20 bzw. 21 entnommen werden.

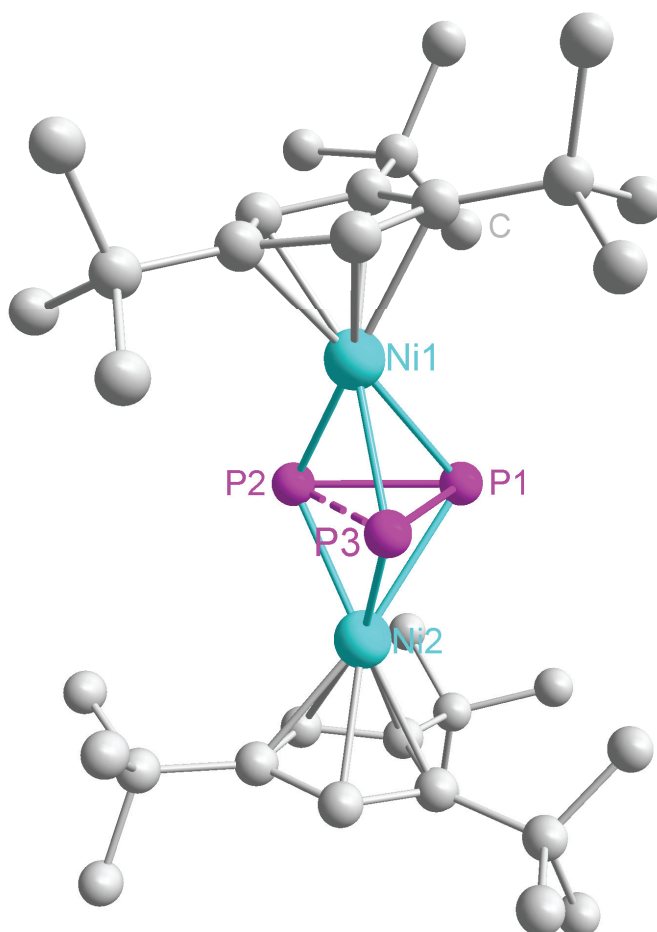


Abb. 20a: Molekülstruktur von **31** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **31**

Ni1-P1	2.3892(17)	Ni2-P3	2.2085(15)
Ni1-P2	2.1982(16)	P1-P2	2.1820(20)
Ni1-P3	2.2075(15)	P1-P3	2.1809(19)
Ni2-P1	2.3761(15)	P2-P3	2.3920(20)
Ni2-P2	2.2079(15)		

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **31**

P1-Ni1-P2	56.61(6)	Ni1-P2-Ni2	112.24(7)
P1-Ni1-P3	56.48(5)	Ni1-P2-P1	66.12(6)
P2-Ni1-P3	65.77(5)	Ni1-P2-P3	57.30(5)
P1-Ni2-P2	56.70(6)	Ni2-P2-P1	65.54(6)
P1-Ni2-P3	56.67(5)	Ni2-P2-P3	57.21(5)
P2-Ni2-P3	65.60(6)	P1-P2-P3	56.73(6)
Ni1-P1-Ni2	100.28(6)	Ni1-P3-Ni2	111.86(7)
Ni1-P1-P2	57.27(6)	Ni1-P3-P1	65.97(5)
Ni1-P1-P3	57.55(5)	Ni1-P3-P2	56.93(5)
Ni2-P1-P2	57.76(5)	Ni2-P3-P1	65.55(6)
Ni2-P1-P3	57.79(5)	Ni2-P3-P2	57.19(5)
P2-P1-P3	66.51(7)	P1-P3-P2	56.76(6)

Das Ober- und Unterdeck des Tripeldeckers wird jeweils von einer [Cp^{'''}]-Einheit gebildet. Die Nickelatome werden in einem η^3 -Koordinationsmodus an den P₃-Ring am Mitteldeck gebunden. Dabei sind die Cp^{'''}-Ringe nicht parallel zueinander angeordnet, sondern leicht gegeneinander abgewinkelt. Dadurch wird das Phosphoratom P1 relativ weit im Verhältnis zu P2 und P3 aus der gedachten Verbindungsachse zwischen Ni1 und Ni2 weggedrückt. Dieser Effekt zeigt sich deutlich in den Bindungslängen. So betragen die Abstände Ni1-P2 und Ni1-P3 nur 2.1982(16) Å bzw. 2.2075(15) Å, während zwischen Ni1 und P1 2.3892(17) Å gemessen werden. Die gleiche Situation kann auch für das Nickelatom Ni2 beobachtet werden. Während die Bindungen Ni2-P2 und Ni2-P3 mit 2.2079(15) Å bzw. 2.2085(15) Å relativ kurz sind, beträgt die Distanz Ni2-P1 hingegen 2.3761(15) Å. Auch die P-P-Bindungslängen variieren stark. Mit 2.182(2) Å bzw. 2.1809(19) Å erweisen sich die Abstände P1-P2 und P1-P3 als fast gleich; der Abstand P2-P3 misst jedoch 2.392(2) Å. Dieser Wert befindet sich an der Grenze für eine P-P-Einfachbindung, weswegen die Bindung P2-P3 in den Abbildungen gestrichelt dargestellt wird. Alternativ kann das P₃-Mitteldeck als allylisches System angesehen

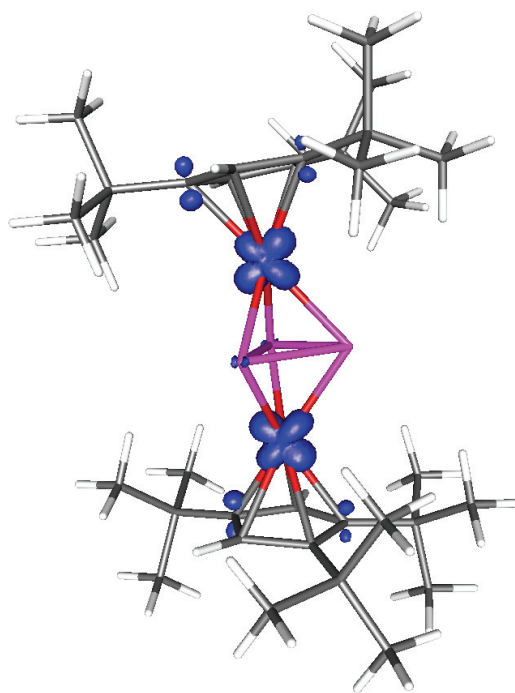
werden wie im Komplex $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]^{[26, 27]}$. Im offenen P_3 -Ring in diesem Molekül betragen die beiden P-P-Bindungen jeweils 2.148(1) Å, während die Distanz zwischen den beiden nicht aneinander gebundenen Phosphoratomen 3.308 Å misst. Da sich jedoch die entsprechende Bindung P2-P3 in **31** mit 2.392(2) Å wesentlich kürzer darstellt, ist wohl eher das Modell mit drei Einfachbindungen vorzuziehen.

Aus der unregelmäßigen Geometrie im P_3 -Ring resultieren zudem unterschiedliche Bindungswinkel. Mit 56.76(6)° und 56.73(6)° bleiben die Winkel P1-P3-P2 bzw. P1-P2-P3 klar unter den 60° für ein ideales Dreieck, während der Winkel P2-P1-P3 mit 66.51(7)° deutlich darüber liegt. Ebenso deutlich unterscheiden sich die Ni-P-Ni-Winkel. Während die Winkel Ni1-P2-Ni2 und Ni1-P3-Ni2 mit 112.24(7)° bzw. 111.86(7)° fast gleich sind, ist der Winkel Ni1-P1-Ni2 mit 100.28(6)° deutlich kleiner.

Im Vergleich mit dem Edukt **21** erweisen sich die P-P-Abstände als deutlich verlängert. Während die Bindungslängen P1-P2 und P1-P3 mit 2.182(2) Å bzw. 2.1809(19) Å jedoch im Durchschnitt nur um etwa 0.04 Å verlängert sind, misst der Abstand P2-P3 mit 2.392(2) Å etwa 0.25 Å mehr als die durchschnittliche P-P-Bindung in **21**. Auch die Ni-P-Bindungslängen in **31** stellen sich nun nicht mehr so einheitlich dar wie in **21**. Während diese im Edukt $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) nur geringfügig um einen Mittelwert von 2.2409 Å schwanken, können in **31** Werte zwischen 2.1982(16) Å (Ni1-P2) und 2.3892(17) Å (Ni1-P1) beobachtet werden.

Für den bereits erwähnten zweikernigen Nickelkomplex $[\{(\text{triphos})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)][\text{BF}_4]_2$ liegen keine röntgenographischen Daten vor, jedoch für den durch Umkristallisation dieses Komplexes aus Aceton und Butanol in Gegenwart von $[\text{NaBPh}_4]$ erhaltenen Komplex $[\{(\text{triphos})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)][\text{BPh}_4]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}^{[88]}$. In diesem messen die P-P-Abstände zwischen 2.13 Å und 2.16 Å, während sich die Ni-P-Distanzen zwischen 2.33 Å und 2.37 Å bewegen^[88]. Somit erscheinen trotz der niedrigen Genauigkeit der Einkristallstrukturanalyse sowohl die Ni-P- als auch die P-P-Abstände deutlich homogener als in **31**.

Die paramagnetische Natur der Komplexe $[\{(\text{triphos})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)][\text{BF}_4]_2$ und $[\{(\text{triphos})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)][\text{BPh}_4]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, die jeweils 33 Valenzelektronen aufweisen, wurde experimentell durch die Messung des effektiven magnetischen Moments bestimmt: Sie besitzen ein ungepaartes Elektron pro Molekül^[88]. Der neutrale Tripeldecker **31** weist ebenfalls 33 Valenzelektronen auf. Um die Frage nach dem Aufenthaltsort des ungepaarten Elektrons in **31** zu klären, wurden von Dr. G. Balázs theoretische Rechnungen zur Spindichteverteilung durchgeführt (Abb. 20b).

Abb. 20b: Berechnete Spindichtevertellung von **31**

Die berechnete Spindichtevertellung zeigt, dass sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einem Verhältnis von 1:1 nur auf die beiden Nickelatome verteilt. Das ungepaarte Elektron ist somit nicht über das gesamte Molekül delokalisiert, sondern sein Aufenthaltsort ist auf die beiden Nickelatome beschränkt. Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit der Spindichtevertellung des Zweikernkomplexes $[(\text{Cp}'''\text{Fe})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$, in dem das ungepaarte Elektron an den Fe-Zentren lokalisiert ist^[26, 27].

Die Geometrie von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (**31**) wurde mittels DFT-Rechnungen optimiert. Für die Rechnungen wurde das TURBOMOLE Program Packet^[91, 92] verwendet. Die Geometrieoptimierungen erfolgten mit dem (RI-)^[93, 94]-BP86^[95-97]-Funktionalatz zusammen mit dem TZVP^[94, 98]-Basissatz. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde der Coulomb-Teil der Austauschpotenziale mit Hilfe der „Multipole Accelerated Resolution of Identity (MARI-J)“^[99]-Methode berechnet. Die Strukturoptimierung von **31** wurde in der Punktgruppe C_2 durchgeführt. Die Bindungslängen der optimierten Struktur stimmen mit den experimentell ermittelten Bindungslängen annähernd überein (P-P: 2.245, P...P: 2.443 Å).

Verbindung **32** zeigt im FD-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 1030$. Verbindung **32** kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$ in Form von schwarzen Nadeln, die sich gut in CH_2Cl_2 lösen. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 21

wiedergegeben, die Bindungslängen und –winkel können den Tabellen 22 bzw. 23 entnommen werden.

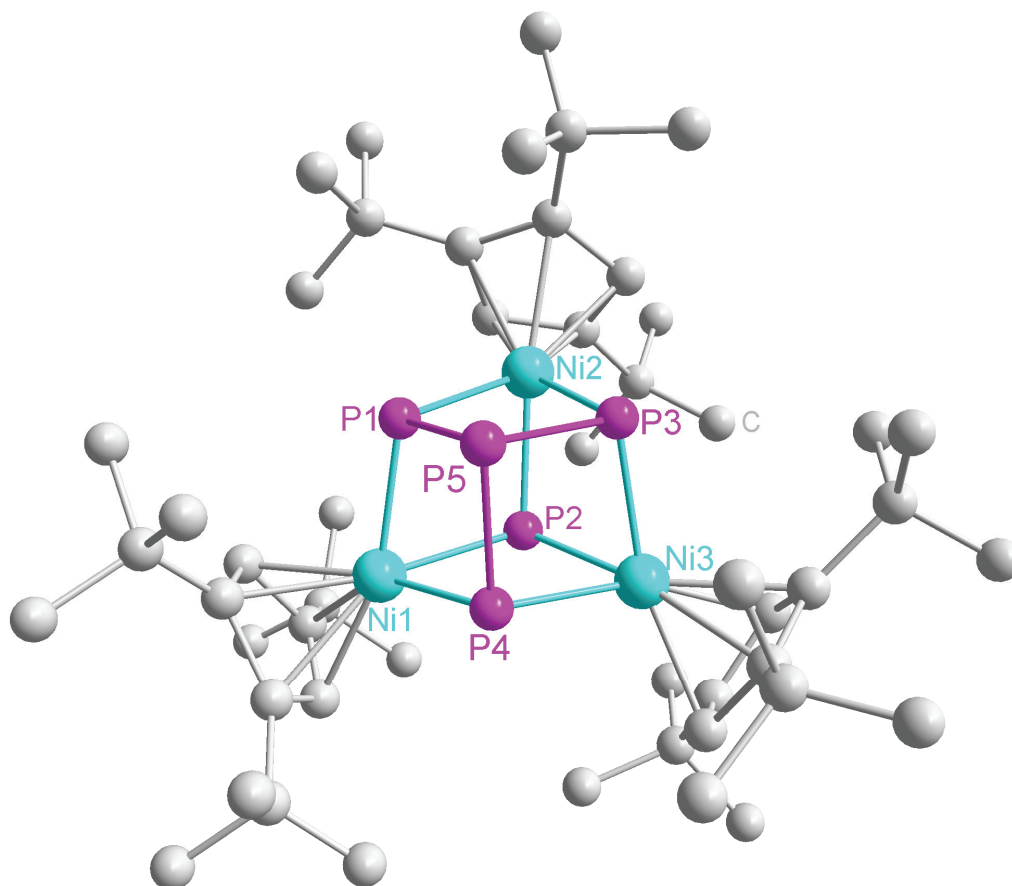


Abb. 21: Molekülstruktur von **32** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **32**

Ni1-P1	2.217(11)	Ni3-P2	2.272(9)
Ni1-P2	2.250(10)	Ni3-P3	2.224(10)
Ni1-P4	2.228(10)	Ni3-P4	2.218(10)
Ni2-P1	2.245(10)	P1-P5	2.223(13)
Ni2-P2	2.251(10)	P3-P5	2.227(12)
Ni2-P3	2.215(10)	P4-P5	2.235(14)

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **32**

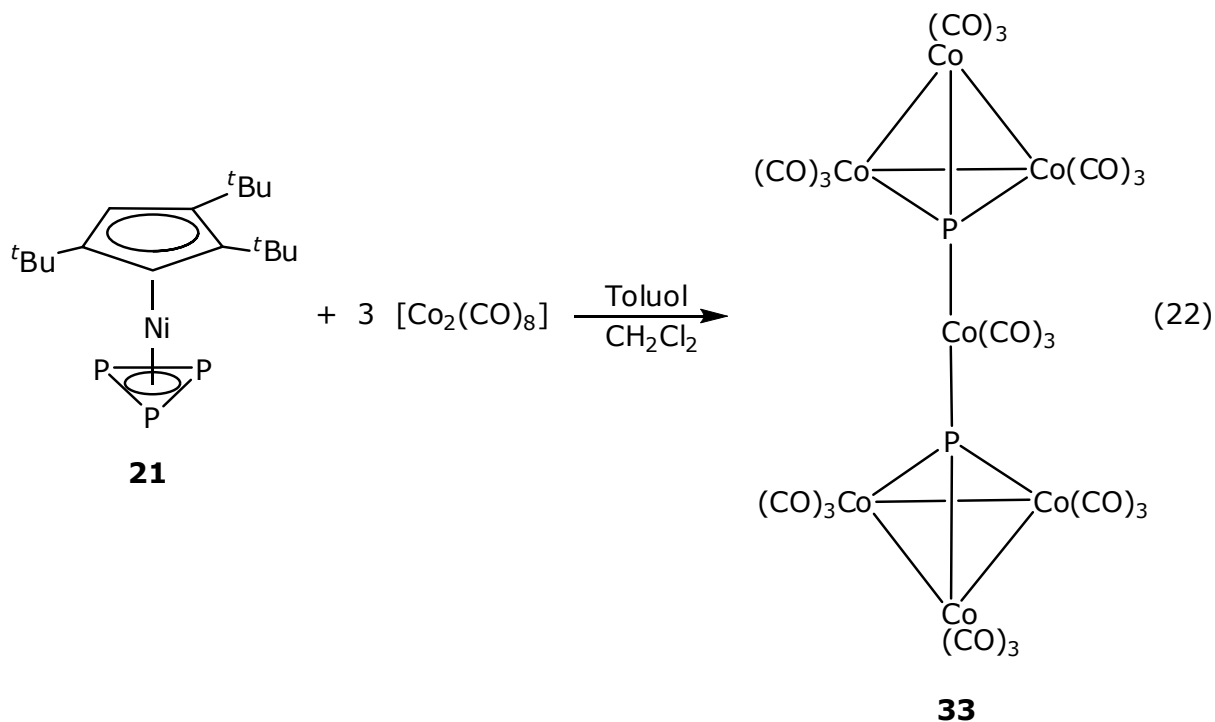
P1-Ni1-P2	73.5(3)	Ni1-P1-Ni2	106.3(4)
P1-Ni1-P4	82.9(4)	Ni2-P1-P5	97.2(4)
P2-Ni1-P4	72.8(3)	Ni2-P2-Ni3	101.9(4)

P1-Ni2-P2	73.0(3)	Ni1-P4-Ni3	108.1(4)
P1-P5-P3	81.8(4)	Ni1-P2-Ni2	104.9(4)
P1-P5-P4	82.6(5)	Ni1-P2-Ni3	105.5(4)
P3-P5-P4	84.0(4)	Ni1-P4-P5	95.4(4)

Die Struktur von **32** besteht aus einem Heterocuban-Grundgerüst aus drei $[\text{Cp}'''\text{Ni}]$ -Einheiten und fünf Phosphoratomen. Auch dieses Gerüst stellt, ähnlich wie Verbindung **23**, kein regelmäßiges Cubanmotiv mit in etwa gleichlangen Bindungen und exakten 90° -Winkeln dar, sondern ist durch den sterischen Anspruch der drei Cp''' -Gruppen ziemlich verzerrt. So variieren die Ni-P-Bindungslängen in einem Bereich von 2.215(20) Å (Ni2-P3) und 2.272(9) Å (Ni3-P2). Im Cp^* -Analogon von **32**, das von *O. J. Scherer* dargestellt wurde, unterscheiden sich die Ni-P-Bindungslängen ebenfalls deutlich voneinander. Allerdings sind die Ni-P-Abstände mit Werten zwischen 2.202(2) und 2.230(2) Å generell etwas kürzer^[73]. Dies dürfte auf den verminderten sterischen Anspruch der Cp^* -Ringe zurückzuführen sein, die das Grundgerüst weniger stark als die Cp''' -Ringe auseinander drücken. Die P-P-Bindungslängen in **32** hingegen erweisen sich mit 2.223(13) Å (P1-P5), 2.227(12) Å (P3-P5) und 2.235(14) Å (P4-P5) als fast identisch. Dieser Effekt kann auch bei $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3(\mu_3\text{-P})(\mu_3, \eta^6\text{-P}_4)]$ beobachtet werden^[73], wobei die P-P-Bindungslängen mit Werten zwischen 2.206(3) Å und 2.213(4) Å etwas kürzer sind als in **32**. Bei den Bindungswinkeln existieren, ähnlich wie in Verbindung **23**, zwölf Winkel mit Werten deutlich unter 90° und zwölf Winkel deutlich über 90° . Jedoch variieren die Winkel anders als in **23** um einen größeren Bereich, so dass keine Durchschnittswinkel angegeben werden können. Der spitzeste Winkel im $[\text{P}_3\text{Ni}_5]$ -Gerüst wird mit $72.5(3)^\circ$ zwischen P2-Ni3-P4 bestimmt, während der größte Winkel zwischen Ni1-P4-Ni3 $108.1(4)^\circ$ beträgt. Auch im Cp^* -Analogon $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3(\mu_3\text{-P})(\mu_3, \eta^6\text{-P}_4)]$ kann die Unterteilung der Winkel in diese zwei Gruppen beobachtet werden.

3.3.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\langle\eta^1-\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}\rangle_2]$ (**33**)

Auf eine Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in CH_2Cl_2 wird eine Lösung von $[\text{Cp}^{\text{Ni}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) in Toluol geschichtet. Nach dem Durchmischen der beiden Phasen befinden sich grüne Rauten von $[\text{Co}(\text{CO})_3\langle\eta^1-\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}\rangle_2]$ (**33**) und eine dunkelbraune unlösliche Substanz am Schlenkboden (Gl.22).



Verbindung **33** stellt ein unerwartetes Reaktionsprodukt dar. Statt einer erwarteten Koordination eines oder mehrerer Phosphoratome von **21** an $[\text{Co}(\text{CO})_x]$ -Fragmente ähnlich wie in Verbindung **26** (Kap. 3.3) findet eine vollständige Zersetzung des Edukts $[\text{Cp}^{\text{Ni}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) statt. Der Verbleib der $[\text{Cp}^{\text{Ni}}\text{Ni}]$ -Fragmente ist ungeklärt. Da die Ausbeute an **33** mit nur 4% sehr gering ist, müssen noch weitere Produkte entstanden sein. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung konnten jedoch auch mit einer sehr hohen Anzahl an Scans über einen großen Messbereich keine Signale detektiert werden. Jedoch kann die Existenz von paramagnetischen phosphorhaltigen Produkten nicht ausgeschlossen werden. Es steht zu vermuten, dass mögliche weitere phosphorhaltige Produkte sich in der unlöslichen ausgefallenen Substanz befinden und in der Lösung nur noch $[\text{Cp}^{\text{Ni}}\text{Ni}]$ -enthaltende Zersetzungsprodukte vorhanden sind.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von Kristallen von **33** konnten auch mit einer hohen Anzahl an Scans keine Signale detektiert werden. Im FD-Massenspektrum tritt ein Peak bei $m/z = 1061.6$ auf, der dem Molekölion entsprechen könnte. Da jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis nicht optimal ist, kann die Isotopenverteilung nicht eindeutig

bestimmt werden. Verbindung **33** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit in der Raumgruppe $C2/c$ in Form von grünen Rauten. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 22 wiedergegeben, die Bindungslängen und –winkel können den Tabellen 24 bzw. 25 entnommen werden (die Nummerierung Co8-Co14 bzw. P3-P4 bezieht sich auf das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit).

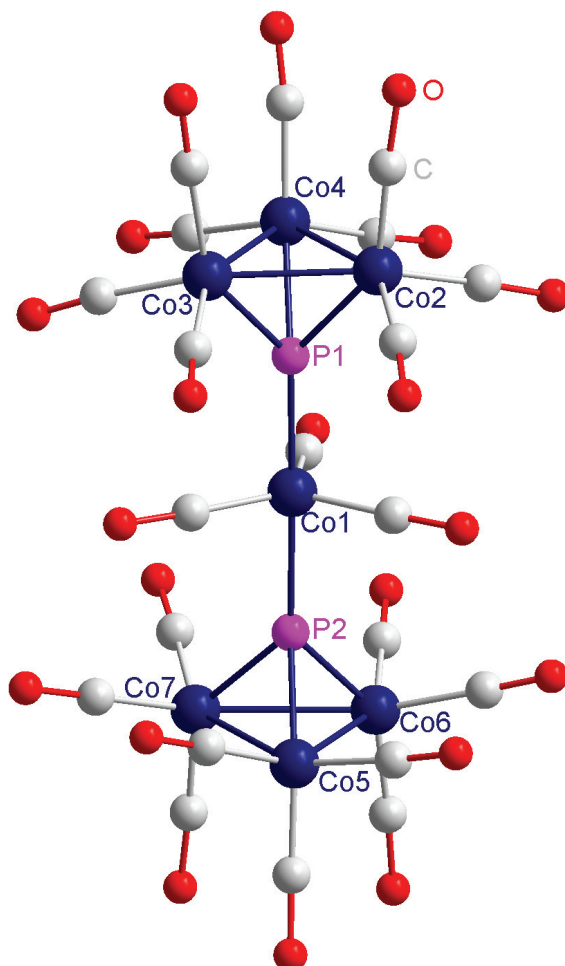


Abb. 22: Molekülstruktur von **33** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen) (Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt).

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für **33**

Co1-P1	2.171(9)	Co8-P4	2.170(9)
Co1-P2	2.223(9)	Co8-P3	2.229(9)
Co2-P1	2.177(8)	Co9-P3	2.138(8)
Co3-P1	2.158(9)	Co10-P3	2.191(8)
Co4-P1	2.176(8)	Co11-P3	2.141(9)

Co5-P2	2.174(8)	Co12-P4	2.146(9)
Co6-P2	2.153(9)	Co13-P4	2.171(8)
Co7-P2	2.180(8)	Co14-P4	2.190(8)
Co2-Co3	2.548 (1)	Co9-Co10	2.702(6)
Co3-Co4	2.551(1)	Co10-Co11	2.667(6)
Co2-Co4	2.551(1)	Co9-Co11	2.674(5)
Co5-Co6	2.669(5)	Co12-Co13	2.548(6)
Co6-Co7	2.691(6)	Co13-Co14	2.549(6)
Co5-Co7	2.712(6)	Co12-Co14	2.554(5)

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **33**

Co1-P1-Co2	137.1(4)	Co8-P3-Co9	133.8(3)
Co2-P1-Co3	72.0(3)	Co10-P3-Co11	76.2(3)
Co3-P1-Co4	72.1(3)	Co9-P3-Co10	77.4(3)
Co5-P2-Co7	77.0(3)	Co13-P4-Co14	71.5(3)
Co1-P2-Co7	133.3(4)	Co12-P4-Co13	72.3(3)
P1-Co1-P2	178.2(3)	P3-Co8-P4	178.0(3)

Die Struktur von **33** besteht aus zwei Tetraedern, die aus jeweils drei $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ -Fragmenten und je einem Phosphoratom gebildet werden und über eine weitere trigonal planare $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ -Gruppe verbrückt werden.

Die Co-Atome in den Tetraedereinheiten (Co2 bis Co7) bilden untereinander und zu den P-Atomen P1 bzw. P2 jeweils kovalente Bindungen aus, so dass diese Co-Atome eine Valenzelektronenzahl von 18 aufweisen. Das Co-Atom Co1 hingegen wird durch jeweils eine koordinative Bindung der beiden P-Atome P1 und P2 gebunden, so dass es 19 Valenzelektronen besitzt. Da aufgrund der schlechten Kristallqualität die Struktur nicht zu guten *R*-Werten hin verfeinert werden konnte, sollen die angegebenen Bindungslängen und -winkel nur als Richtwerte dienen. Die P-Co-Bindungslängen in **33** sowie einige Co-Co-Abstände in **33** befinden sich in einem ähnlichen Bereich wie in $[[\text{Co}_3(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-PW}(\text{CO})_5\}][(\mu_4\text{-P})\text{Co}_3(\text{CO})_9]]^{[100]}$, während sich manche Co-Co-Bindungslängen in **33** bis zu 0.137 Å von denen in $[[\text{Co}_3(\text{CO})_8\{\mu_4\text{-PW}(\text{CO})_5\}][(\mu_4\text{-P})\text{Co}_3(\text{CO})_9]]$ unterscheiden. Im abgebildeten Molekül stehen die beiden $[\text{Co}_3\text{P}]$ -Tetraeder exakt auf Lücke, während im zweiten Molekül der asymmetrischen Einheit die beiden Tetraeder weniger gegeneinander verdreht sind. Diese geometrische Anordnung spiegelt sich in den einander entsprechenden Torsionswinkeln Co5-P2-P1-Co3 bzw. Co9-P3-P4-Co14 wider: Während ersterer 59° misst, beträgt letzterer nur 23°.

Auch wenn unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen die Entstehung von **33** nicht erwartet werden konnte, so ist das Grundgerüst der zwei verbrückten Tetraedereinheiten bereits literaturbekannt (Abb. 23). Allerdings treten in diesem Fall keine Phosphoratome, sondern nur Kohlenstoffatome neben den $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten auf^[101].

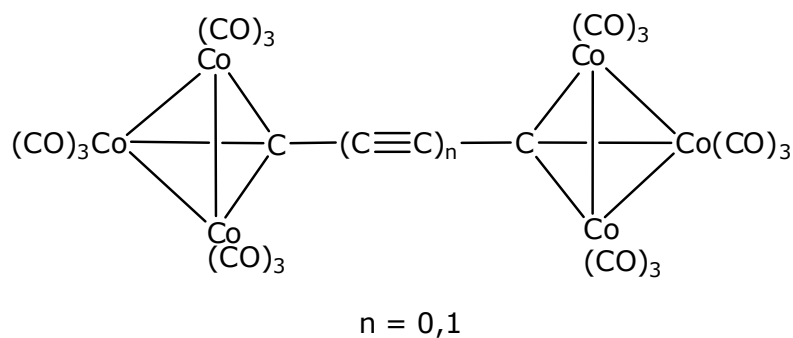


Abb. 23: Grundgerüst der zwei verbrückten Tetraedereinheiten

Teilmotive der Struktur von **33** wie ein Tetrahedrangerüst aus drei $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ -Einheiten und einem mit einer *tert*-Butylgruppe substituierten Phosphoratom sind ebenso bekannt^[102]. Auch kann in eben diesem Tetrahedrangerüst eine $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ -Einheit durch eine $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ -Gruppe ersetzt werden^[102]. Ebenfalls dargestellt werden kann ein Tetrahedrangerüst aus drei $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ -Einheiten und einem mit einem $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment substituiertem Phosphoratom^[103].

3.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**22**)

Da bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) und $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) mit Kupfer(I)-Halogeniden nicht wie erhofft supramolekulare Strukturen erhalten werden konnten, erschien die Verwendung eines sterisch noch anspruchsvolleren Cp-Liganden angebracht, um die entstehenden möglicherweise labilen Verbindungen besser stabilisieren zu können. Hierfür wurde der Ligand Pentabenzylcyclopentadienyl ausgewählt. Die Größenunterschiede zwischen den unterschiedlich substituierten Cp-Liganden $\text{Cp}^{\text{''H}}$, $\text{Cp}^{\text{'''H}}$ und Cp^{bnH} sind in Abbildung 24 dargestellt.

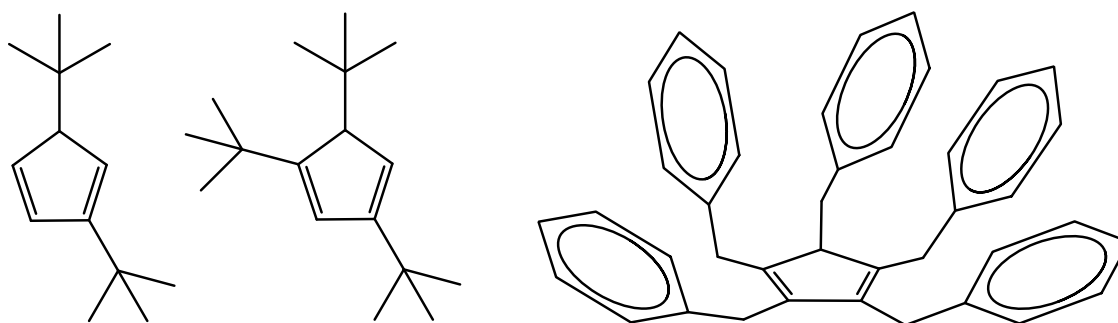
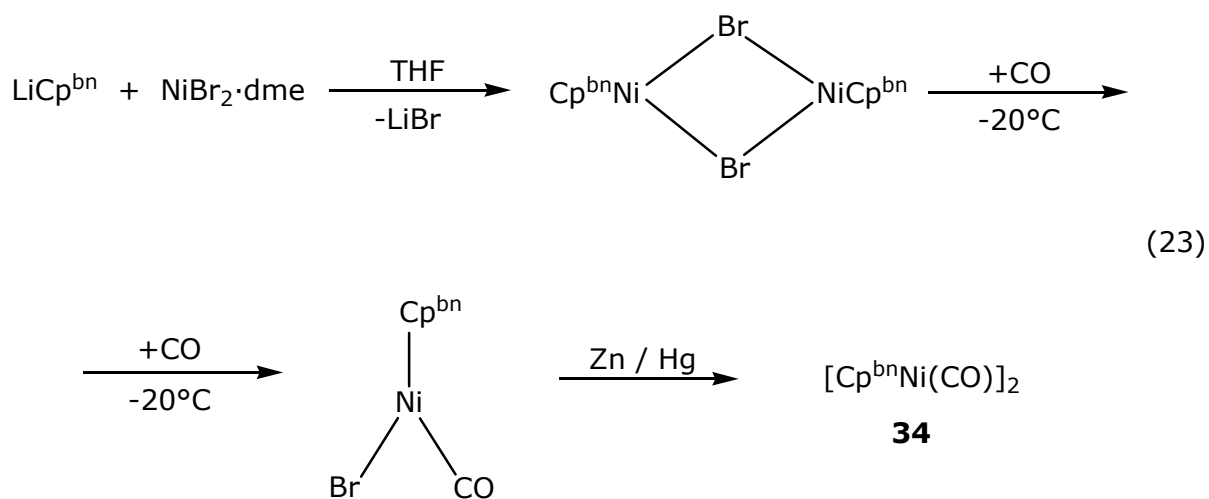
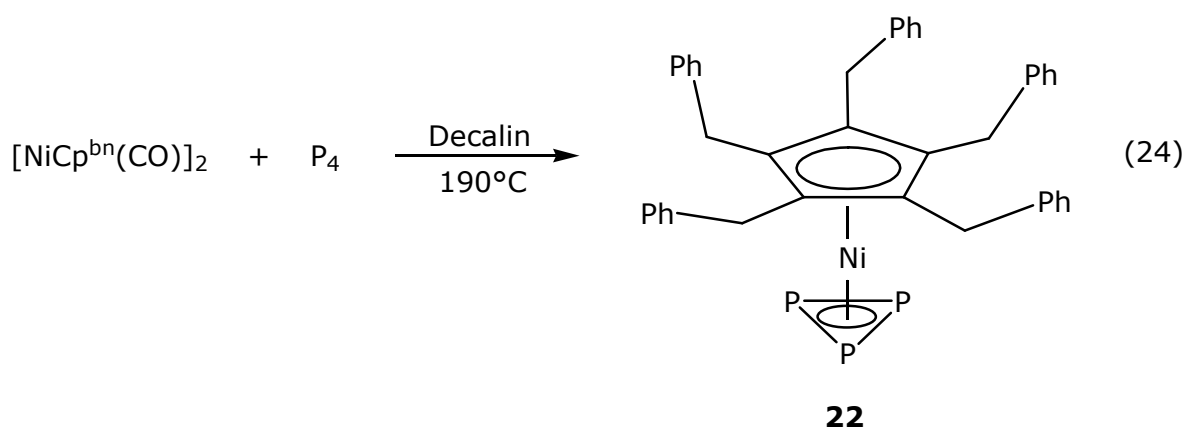


Abb. 24: Maßstabsgetreue Darstellung der Liganden $\text{Cp}^{\text{''H}}$ (links), $\text{Cp}^{\text{'''H}}$ (Mitte) und Cp^{bnH} (rechts)

Die Darstellung des Dimers $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**34**) verläuft analog zur Synthese von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) (Gl. 19) unter Verwendung von LiCp^{bn} statt $\text{NaCp}^{\text{'''}}$ (Gl. 23). LiCp^{bn} wird durch Umsetzung von Cp^{bnH} mit *n*-BuLi erhalten.



Zur Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**22**) wird **34** mit einem Überschuss an weißem Phosphor in einer Mischung von Xylol und Decalin bei 190°C mehrere Stunden lang gerührt (Gl. 24). Die Beimengung von Xylol zu Decalin ist zur Erhöhung der Löslichkeit notwendig, da $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**34**) in reinem Decalin praktisch unlöslich ist.



Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittelgemisches wird der dunkelbraune Rückstand mit Toluol extrahiert und über Kieselgur filtriert. Nachdem die ^{31}P -NMR-spektroskopische Analyse die ungenügende Reinheit von **22** offenbarte, wurde das Filtrat bis zur Trockene eingengt, in sehr wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und über Al_2O_3 chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 konnte **22** als einzige Fraktion eluiert werden, die jedoch noch mit Resten von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ verunreinigt war. Diese wurden durch wiederholte Extraktion mit Pentan entfernt. Schließlich konnte in einer geringen Ausbeute von 9% Verbindung **22** als dunkelbraunes Pulver isoliert werden, das trotz der diversen Reinigungsschritte nicht analysenrein war. In der Folge konnte **22** nur durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Offensichtlich entstehen durch die extremen Reaktionsbedingungen diverse Zersetzungsprodukte, was sich deutlich in der Ausbeute und Reinheit von **22** niederschlägt. Allerdings sind die langen Thermolysezeiten und die hohen Reaktionstemperaturen nötig, um das sehr stabile Dimer **34** zur Reaktion zu bringen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **22** tritt bei $\delta = -142.5$ ppm ein Singulett auf. **22** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 666.4$. Um nun wie bei den Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**24**) und $[\text{Cp}^{\text{''}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) die Reaktivität gegenüber Kupfer(I)-halogeniden zu testen, wurde **22** entsprechend den Vorschriften in den Kapiteln 3.2.2 und 3.3.2 mit CuCl umgesetzt. Bei der direkten Überschichtung der beiden Phasen wurde an der Phasengrenze die

sofortige Bildung eines dunkelbraunen Pulvers beobachtet. Auch die Verwendung einer Lösungsmittelzwichenschicht kann die Bildung von großen Mengen unlöslichen Niederschlags nicht verhindern. Aus der nur schwach gefärbten überstehenden abfiltrierten Lösung konnten weder durch Übersichten mit verschiedenen Lösungsmitteln noch durch die Aufbewahrung in einem Kühlschrank bzw. einer Tiefkühltruhe Kristalle gewonnen werden. Da das Reaktionsverhalten von **22** bei den ersten Testversuchen exakt dem der Verbindungen **10** und **21** entsprach, wurde aufgrund der geringen Perspektiven auf weitere Umsetzungen verzichtet. Offensichtlich scheinen unabhängig vom sterischen Anspruch des Cp-Liganden die $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ -Komplexe nicht geeignet zur Ausbildung von supramolekularen Netzwerken oder auch einfachen Oligomeren. Um Informationen über eine mögliche Zersetzung des Edukts $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) in den bereits beschriebenen Umsetzungen zu erhalten, wurde ein Cyclovoltammogramm von **21** in THF gegen Fc/Fc^+ aufgenommen (Abb. 25).

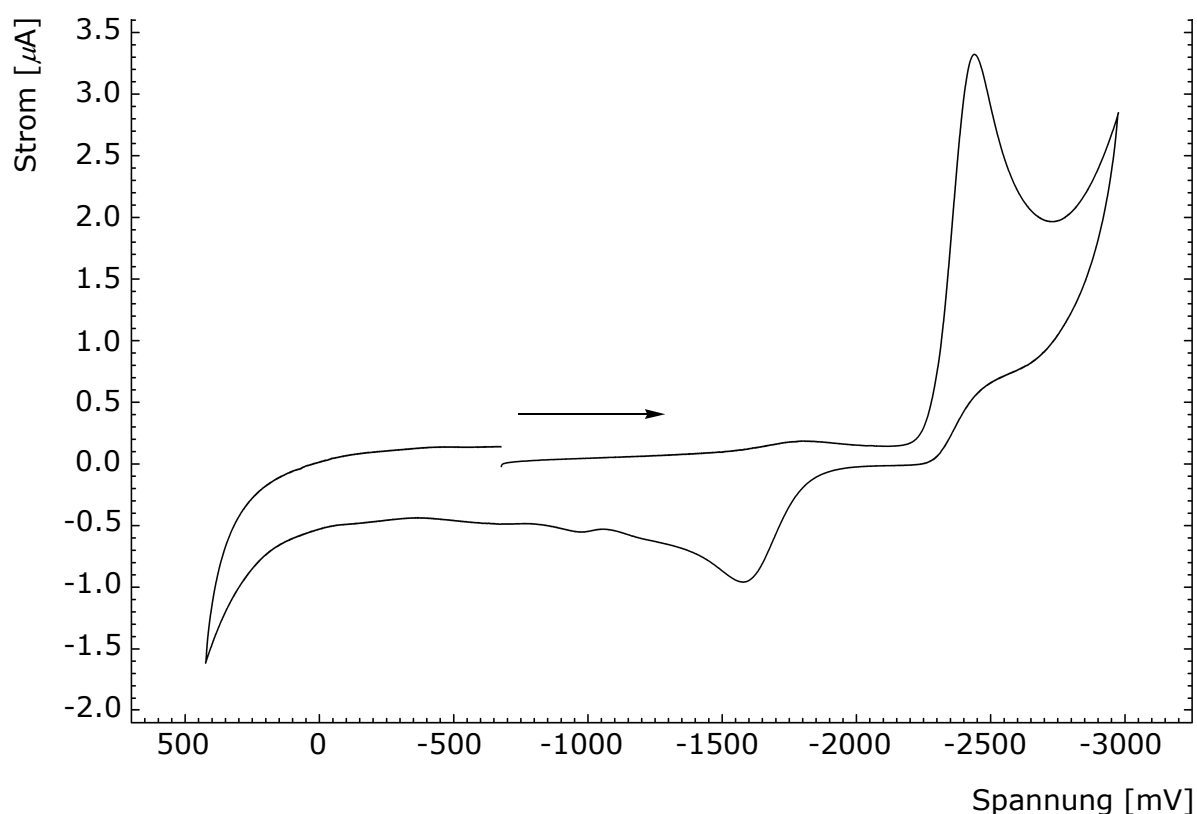


Abb. 25: Cyclovoltammogramm von **21** in THF

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, tritt bei -2.439 V eine irreversible Reduktion von **21** auf. Das durch Umlagerung entstandene Folgeprodukt kann bei -1.580 V irreversibel oxidiert werden. Weitere in geringfügiger Menge entstandene

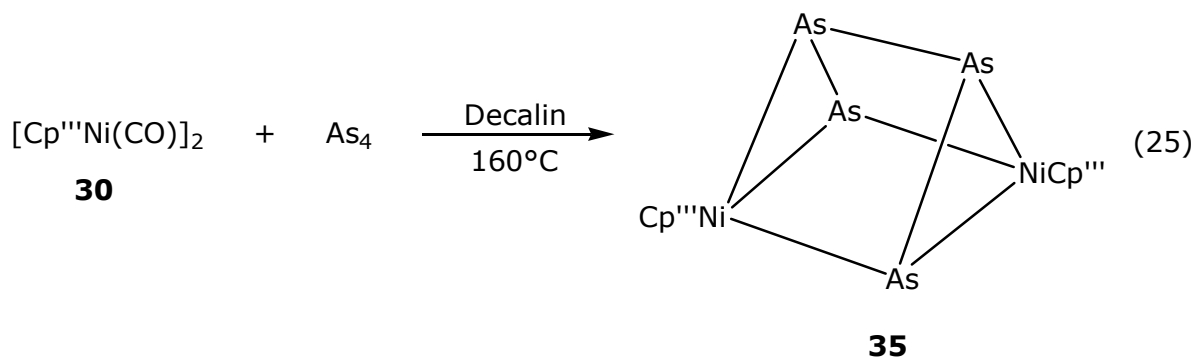
Nebenprodukte werden bei einer Spannung von -0.974 V und -0.674 V irreversibel oxidiert. Es können jedoch generell keine quantitativen Aussagen über mögliche auftretende Redoxreaktionen getroffen werden, wenn ein Redoxpartner irreversiblen Elektronentransferprozessen unterliegt. Dies ist hier der Fall, da in allen Umsetzungen mit **21** unlösliches Pulver auftritt. Für Reagenzien dieser Art kann das Ausmaß einer Reaktion nicht durch die Nernst-Gleichung vorhergesagt werden. Somit konnte mit dem vorliegenden CV nicht geklärt werden, ob oder welche Redoxreaktionen von **21** mit den verwendeten Cu(I)-Halogeniden erfolgen.

An unserem Arbeitskreis wurden bereits supramolekulare Verbindungen aus den Umsetzungen von verschiedenen P_n - und As_n -Ligandkomplexen mit Kupferhalogeniden und Ag(I)-Salzen erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch zum ersten Mal Ligandkomplexe mit Nickel als Zentralatom verwendet. Offensichtlich scheint das Zentralatom Nickel die Reaktivität der Komplexe derart drastisch zu erhöhen, so dass sie für koordinationschemische Umsetzungen schlicht zu reaktiv sind. Untersuchungen im Arbeitskreis zur Nutzung von $[CpMo(CO)_2(\eta^3-P_3)]$ in der Reaktion mit Cu(I)-Halogeniden führten hingegen zu dimeren Verbindungen oder linearen Polymeren^[71]. Es erscheint bemerkenswert, dass nur bei den hier vorliegenden P_3 -Ligandkomplexen mit Nickel als Zentralatom derartige Zersetzungen des Edukts stattfinden und dass auf diesem untypischen Weg verschiedene Cubane dargestellt werden konnten.

3.5 Synthese und Charakterisierung von $[(Cp'''Ni)_2(\mu, \eta^{3:3}-As_4)]$ (35)

Zu einer Lösung von $[Cp'''Ni(CO)]_2$ (**30**) in heißem Decalin (160°C) wird eine Lösung von As_4 in heißem Decalin pipettiert. Nach Vervollständigung der Reaktion nach 75 min (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung über eine SiO_2 -Säule kann $[(Cp'''Ni)_2(\mu, \eta^{3:3}-As_4)]$ (**35**) als einzige Fraktion eluiert werden; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt **35** als dunkelroter öliges Feststoff im Kolben. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können gewonnen werden, indem der Rückstand in sehr wenig Hexan aufgenommen und bis fast zur Trockene eingeeengt wird. Während der Schlenk bei Raumtemperatur aufbewahrt wird, formen sich nach zwei bis drei Tagen dunkelrote Plättchen von **35** (Gl. 25). Alternativ können Kristalle

durch die Aufbewahrung einer sehr konzentrierten Pentanlösung in der Tiefkühltruhe bei -28°C gewonnen werden.



Die vorliegenden Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Synthese von $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**). Statt der analogen *cyclo*- As_3 -Verbindung $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Ni}(\eta^3\text{-As}_3)]$ entsteht jedoch ausschließlich das Prisman **35**. Der einzige bisher bekannte Komplex des Typs $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3\text{-As}_3)]$ enthält einen mit vier Isopropylgruppen substituierten Cp-Ring^[104]. Möglicherweise reicht der sterische Anspruch des mit drei *tert*-Butylgruppen substituierten Cp-Rings nicht aus, um den As_3 -Ring unter diesen Bedingungen stabilisieren zu können, so dass Verbindung **35** entsteht.

Verbindung **35** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 882$. Weitere Fragmente können bei $m/z = 807$ ($\text{M}^+ - \text{As}$), $m/z = 732$ ($\text{M}^+ - 2 \text{As}$), $m/z = 516$ ($\text{M}^+ - \text{As}, -\text{NiCp}^{\text{III}}$) und 501 ($\text{M}^+ - \text{As}, -\text{NiCp}^{\text{III}}, -\text{CH}_3$) beobachtet werden. Verbindung **35** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von dunkelroten Plättchen, die in allen gängigen organischen Solventien löslich sind. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 26 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 26 bzw. 27 entnommen werden.

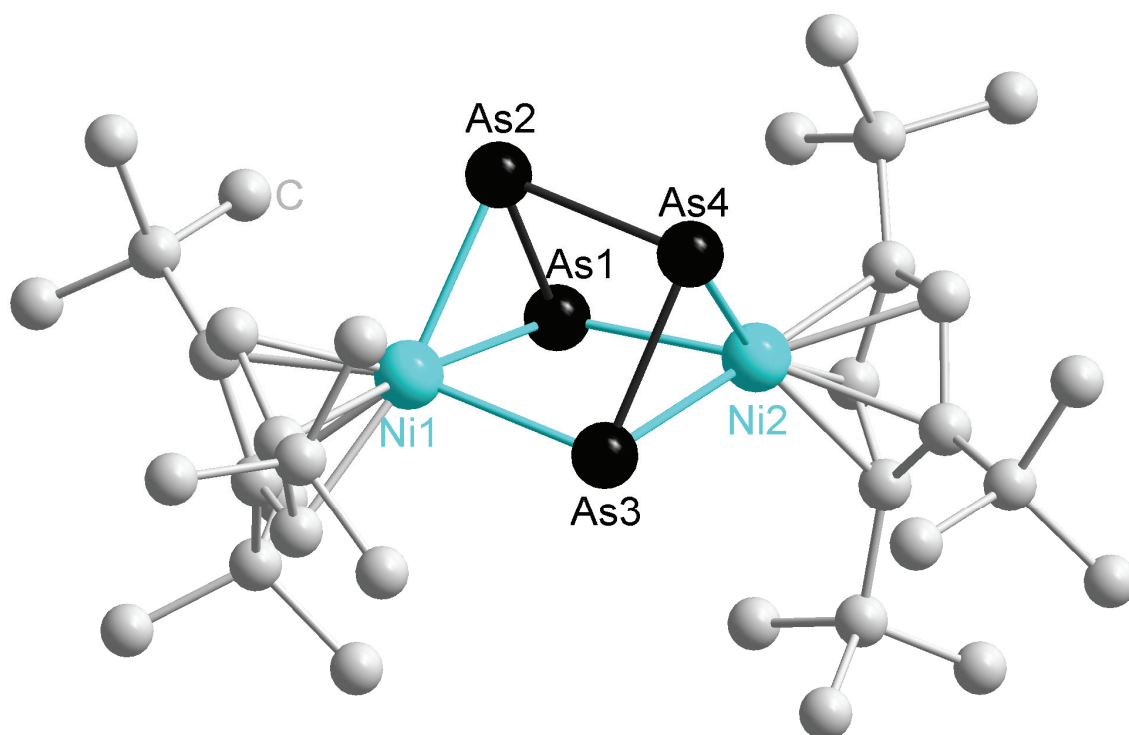


Abb. 26: Molekülstruktur von **35** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **35**

Ni1–As1	2.3532(5)	Ni2–As4	2.3412(5)
Ni1–As2	2.3409(5)	As2–As4	2.4593(5)
Ni1–As3	2.3401(6)	As4–As3	2.4076(5)
Ni2–As1	2.3421(6)	As1–As2	2.4054(4)
Ni2–As3	2.3505(5)	As1–As3	2.7193(4)

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **35**

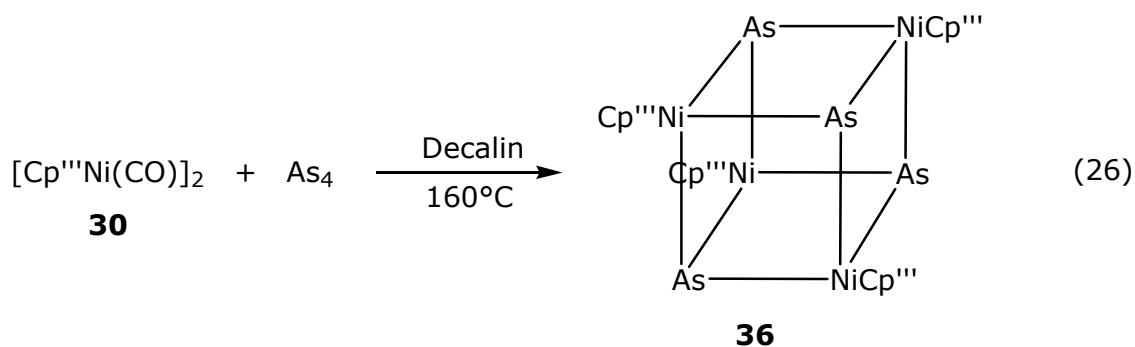
As2–Ni1–As 3	87.410(19)	As1–As2–As4	83.381(14)
As1–Ni1–As2	61.651(15)	As2–As4–As3	83.287(14)
Ni1–As1–Ni2	107.60(2)	As4–Ni2–As3	61.750(15)
As1–Ni2–As4	87.408(19)	Ni1–As1–As2	58.922(14)
As1–Ni2–As3	70.830(17)	Ni1–As2–As1	59.427(15)
Ni2–As4–As3	59.316(15)	Ni1–As3–Ni2	107.76(2)

Die Struktur von **35** zeigt ein Prisma, das aus zwei [Cp''Ni]-Fragmenten und einer As₄-Kette besteht. Die Abstände As1–As2 und As3–As4 erweisen sich mit 2.4054(4) Å bzw. 2.4076(5) Å als beinahe gleich, während die Bindung As2–As4 in der Mitte der

As₄-Kette mit 2.4593(5) Å etwas verlängert ist. Dies dürfte auf den sterischen Anspruch der beiden Cp'''-Ringe zurückzuführen sein, die den größtmöglichen Abstand voneinander einzunehmen versuchen und somit das Molekül etwas verzerren. Im Cp⁴-Analogon [(Cp⁴Ni)₂(μ,η^{3:3}-As₄)] (Cp⁴ = Tetrakisopropylcyclopentadienyl) von **35** kann der gleiche Effekt beobachtet werden^[104]. Die Ni-As-Bindungen in **35** zeigen sich mit Werten zwischen 2.3401(6) Å und 2.3532(5) Å recht einheitlich, während die Ni-As-Bindungslängen in [(Cp⁴Ni)₂(μ,η^{3:3}-As₄)] mit Beträgen zwischen 2.329(3) Å und 2.360(3) Å wesentlich stärker voneinander abweichen. Abgesehen vom Torsionswinkel von 13.3° zwischen den Atomen Ni1-As1-Ni2-As3 ist das Prisma-Grundgerüst in **35** kaum verzerrt. Eine weitere Verbindung mit einer As₄-Einheit stellt der As_n-Ligandkomplex [Cp*(CO)Co(η²-As₄)] dar^[105], der jedoch nicht wie das vorliegende Prisma eine As₄-Kette enthält. Stattdessen zeigen die vier Arsenatome eine butterflyartige Anordnung, wobei die beiden äußeren Arsenatome zu einem Cobaltatom binden. Die As-As-Bindungslängen variieren hierbei in einem Bereich zwischen 2.384(2) Å und 2.446(2) Å, was im Bereich der hier vorgestellten Verbindung **35** liegt.

3.6 Synthese und Charakterisierung von [Cp'''Ni(μ₃-As)]₄ (**36**)

Zu einer auf 160°C erhitzten Lösung von [Cp'''Ni(CO)]₂ (**30**) in Decalin wird mit einer Metallkanüle eine heiße Lösung von As₄ in Decalin gegeben. Die Mischung wird bis zur Vervollständigung der Reaktion (IR-Kontrolle) 18 h bei 160°C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wurde, wird der Rückstand über SiO₂ chromatographiert. Mit Hexan als Lösungsmittel kann eine grüne Fraktion von [Cp'''Ni(μ₃-As)]₄ (**36**) eluiert werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt **36** als dunkelgrüner Feststoff im Kolben. **36** kristallisiert als dunkelgrüne Prismen aus einer konzentrierten Hexan-Lösung bei -28°C in der Tiefkühltruhe (Gl. 26).



Im Unterschied zu der vorhergehenden Reaktion (Gl. 17) wurde hier eine veränderte Stöchiometrie (hier: Verhältnis **30**:As₄ (eingewogene Menge) = 1:5; Gl. 25: **30**:As₄ (eingewogene Menge) = 1:12) mit entsprechend längerer Reaktionsdauer gewählt. Statt des *cyclo*-As₃-Komplex [Cp'''Ni(η^3 -As₃)] entsteht hier das Heterocuban **36**. Die Synthese von Cubanen auf diesem Reaktionsweg erscheint jedoch nicht unerwartet. Verbindung **36** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak mit dem entsprechendem Isotopenmuster bei $m/z = 1466$. Weitere Fragmente können bei $m/z = 1410$ ($M^+ - C_4H_9$), 1233 ($M^+ - C_4H_9 - Cp'''$), 1175 ($M^+ - C_4H_9 - Cp''' - ^tBu$) und 732 ($1/2 M^+$) beobachtet werden. Verbindung **36** kristallisiert in der Raumgruppe C2/c in Form von dunkelgrünen Prismen, die in den gängigen organischen Solventien gut löslich sind. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 27 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 28 bzw. 29 entnommen werden.

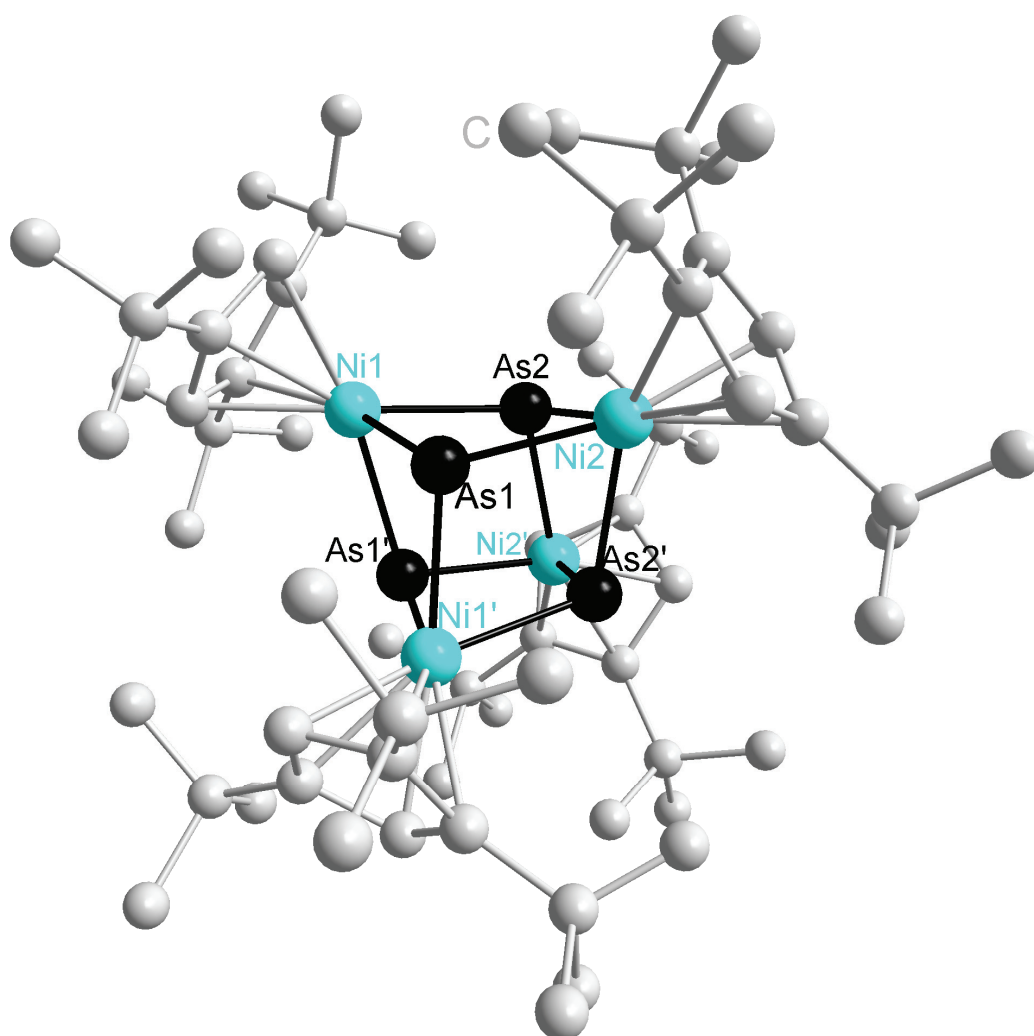


Abb. 27: Molekülstruktur von **36** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **36**

Ni1-As1'	2.3556(16)	Ni2-As1	2.3461(17)
Ni1-As1	2.3620(17)	Ni2-As2	2.3518(17)
Ni1-As2	2.3557(17)	Ni2-As2'	2.3611(17)

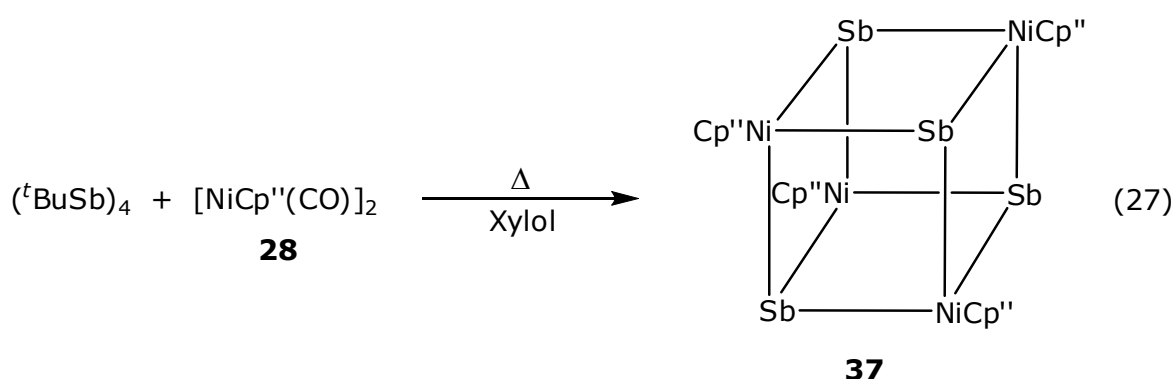
Tabelle 29: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **36**

As1-Ni1-As1'	75.16(5)	Ni2-As1-Ni1	105.47(6)
As2-Ni1-As1	72.66(5)	Ni2-As1-Ni1'	105.78(6)
As1'-Ni1-As2	72.77(5)	Ni1-As1-Ni1'	101.45(6)
As1-Ni2-As2	73.02(5)	Ni2-As2-Ni1	105.49(6)
As1-Ni2-As2'	72.85(5)	Ni1-As2-Ni2'	105.30(6)
As2-Ni2-As2'	74.81(6)	Ni2-As2-Ni2'	101.94(6)

Die Struktur von **36** besteht aus einem verzerrten Cubangerüst mit vier As-Atomen und vier [NiCp''']-Einheiten, die alternierend angeordnet sind. Die kristallographische C_2 -Achse bedingt, dass nur sechs unabhängige As-Ni-Bindungslängen existieren. Insgesamt variieren die Ni-As-Abstände nur über einen geringen Bereich von 2.3461(17) Å (Ni2-As1) bis 2.3611(17) Å (Ni2-As2') (siehe auch Tab. 28). Aufgrund der kristallographischen C_2 -Achse treten im [Ni₄As₄]-Gerüst statt 24 nur zwölf verschiedene Bindungswinkel auf. Ähnlich wie in den bereits vorher diskutierten Cubanen **23** und **29** werden in **36** aufgrund der Verzerrung jeweils sechs Gerüstwinkel mit einem Mittelwert von ca. 74° (Winkel an Nickelatomen) bzw. 104° (Winkel an Arsenatomen) beobachtet (siehe auch Tab. 21). *O. J. Scherer* konnte die Cp'-analoge Verbindung [Cp'Ni(μ_3 -As)]₄ (Cp' = η^5 -C₅H₄Me) darstellen^[73], jedoch keine Röntgenstrukturanalyse davon erhalten. In dem Cuban [(Cp*Ni)₃(μ_3 -As)(μ_3, η^6 -As₄)] hingegen, das ein [Ni₃As₅]-Grundgerüst enthält und ebenfalls von *O. J. Scherer* publiziert wurde^[73], bewegen sich die Ni-As-Bindungslängen in einem Bereich zwischen 2.316(2) Å und 2.331(2) Å und sind damit im Durchschnitt etwas kürzer als in **36**. Die Bindungswinkel in [(Cp*Ni)₃(μ_3 -As)(μ_3, η^6 -As₄)] variieren im Gegensatz zu **36** ohne Tendenz zu bestimmten Mittelwerten in einem Bereich zwischen 76.6(1)° und 103.1(1)°.

3.7 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-Sb})]_4$ (**37**)

Zu einer Lösung von $(^t\text{BuSb})_4$ in Xylol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**28**) in Xylol pipettiert. Anschließend wird die Mischung auf 140°C erhitzt und weitere 35 bis 40 Minuten bis zur Vervollständigung der Reaktion (IR-Kontrolle) am Rückfluss gerührt. Nachdem das Lösungsmittel abkondensiert wurde, wird der grünschwärze Rückstand über Al_2O_3 chromatographiert. Mit Hexan kann eine grüne Fraktion von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-Sb})]_4$ (**37**) eluiert werden; nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt **37** als grüner Feststoff zurück (Gl. 27).



Interessant erscheint hierbei, dass unter ähnlichen Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**28**) mit P_4 ausschließlich die *cyclo*- P_3 -Verbindung $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) gebildet wird^[17]. Dagegen wird bei der vorliegenden Umsetzung **37** als einziges Produkt isoliert. Verbindung **37** stellt das Antimon-Analogon von Verbindung **29** (siehe Kap. 3.2.2) dar. Während in der Literatur bereits verschiedene phosphor- und arsenhaltige Cubane publiziert wurden (siehe auch vorhergehende Kapitel), sind Cubane mit Antimon bisher unbekannt. **37** ist somit das erste Antimon-Cuban, das überhaupt jemals dargestellt werden konnte. Verbindungen, die Sb_3 -Ringe enthalten, konnten *H.J. Breunig et al.* durch die Umsetzung von $(^t\text{BuSb})_4$ mit $[\text{Cp}^R\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{Cp}^R = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5$) in siedendem Toluol erhalten^[106, 107]. Bei dieser Reaktion werden nur die *cyclo*- Sb_3 -Produkte $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-Sb}_3)]$ bzw. $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-Sb}_3)]$ und keine cubanartigen Verbindungen erhalten. Offensichtlich übt die Existenz der CO-Gruppen am Übergangsmetallatom einen entscheidenden Einfluss auf die Natur der entstehenden Verbindung aus, so dass in der vorliegenden Umsetzung trotz des hohen sterischen Anspruchs des Cp'' -Substituenten am Nickelatom ein Cubangerüst die stabilere thermodynamische Variante darzustellen scheint.

Das Cuban **37** stellt, wie bereits erwähnt, das erste bekannte Nickel-Antimon-Cuban dar. Eine ähnliche Substanzklasse stellen die von *Dahl et al.* publizierten Nickel-Antimon-Carbonylcluster dar^[108]. Diese Verbindungen mit der Summenformel $[\text{Ni}_{10}(\text{SbR}_2)(\text{CO})_{18}]^{2-}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}, p\text{-FC}_6\text{H}_4$) werden durch Reaktion von $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ mit $[\text{R}_2\text{SbBr}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}$) und $[\text{R}_2\text{SbCl}]$ ($\text{R} = ^t\text{Bu}, p\text{-FC}_6\text{H}_4$) erhalten und liegen als Dianionen vor. Weiterhin sind anionische Nickel-Bismut-Carbonylcluster bekannt, die durch Umsetzung von Lösungen von $[\text{K}_4\text{Bi}_5]$ in Etylendiamin mit $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2]$ dargestellt werden^[109].

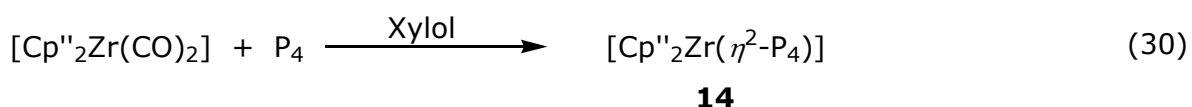
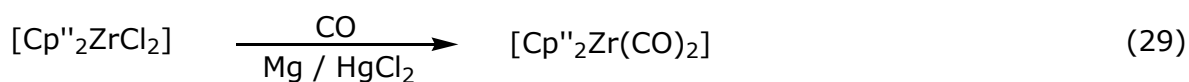
Leider konnten trotz eingehender Bemühungen keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **37** erhalten werden. Dennoch konnte Verbindung **37** durch Massenspektrometrie eindeutig identifiziert werden. Der Molekülionenpeak von **37** tritt im EI-Massenspektrum mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 1431$ auf. Des Weiteren kann der Peak eines Fragments, das aus der Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe aus **37** entsteht, bei $m/z = 1374$ beobachtet werden. Die Signale für die *tert*-Butylgruppen treten im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 1.41$ ppm auf, während die Peaks für die Ringprotonen bei $\delta = 5.12$ und 5.25 ppm erscheinen.

Durch die Umsetzung der Nickeldimere $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**28**) und $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) mit $(^t\text{BuSb})_4$ bzw. As_4 konnten zwar nicht die erwarteten *cyclo*- E_3 -Verbindungen erhalten werden. Stattdessen wurden jedoch durch die entsprechenden Umsetzungen Prismane und Cubane des Arsens sowie das neuartige Antimon-Cuban **37** erhalten. Somit konnten in der vorliegenden Arbeit sowohl Cubane des Phosphors als auch seiner schwereren Homologen Arsen und Antimon auf so unterschiedlichen Reaktionswegen wie Thermolyse und Umsetzung mit Cu(I)-Halogeniden dargestellt werden. Zur Vervollständigung der Reihe fehlt nun nur noch ein Cuban des schwersten Pentels Bismut. Man darf gespannt sein, ob und auf welchem Weg in Zukunft die Darstellung eines Bismut-Cubans möglich sein wird.

3.8 Synthese und Koordinationsreaktionen von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**)

3.8.1 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**)

Da **14** allen Synthesen in diesem Kapitel zugrunde liegt, soll im Folgenden kurz auf die Darstellung eingegangen werden. **14** wurde bereits 1988 von *Scherer et al.* dargestellt^[34, 35], allerdings wurde nur die letzte Stufe der Synthese publiziert (Gl. 30). Die vorhergehenden Schritte (Gl. 28 und Gl. 29) wurden am eigenen Lehrstuhl von Dr. U. Vogel ausgearbeitet. So wird durch die Reaktion von zwei Äquivalenten $\text{Cp}''\text{Na}$ mit ZrCl_4 in siedendem THF die äußerst stabile und luftunempfindliche Verbindung $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ erhalten (Gl. 28). Diese wird mit CO zu dem luftempfindlichen $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ umgesetzt (Gl. 29), das dann in einer Kurzzeithtermolyse mit P_4 zu $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) reagiert.



Jedoch wurde **14** in dieser Publikation von *Scherer et al.* nur durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie (zwei Triplets bei $\delta = 166.1$ und -206.5 ppm in CD_2Cl_2 , $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstante = 201.7 Hz) sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert. Aufgrund schlechter Kristallqualität konnten nicht die vollständigen röntgenographischen Daten der Strukturverfeinerung, sondern nur die Zellparameter publiziert werden. Da die Röntgenstrukturanalyse von **14** somit nicht literaturbekannt ist, wird im Folgenden die im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Struktur von **14** vorgestellt. Die Zellparameter von **14** stimmen mit den publizierten Daten überein.

Verbindung **14** kristallisiert in Form von gelben Rauten in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **14** ist in Abb. 28 wiedergegeben, die Bindungslängen und Bindungswinkel können den Tabellen 30 bzw. 31 entnommen werden.

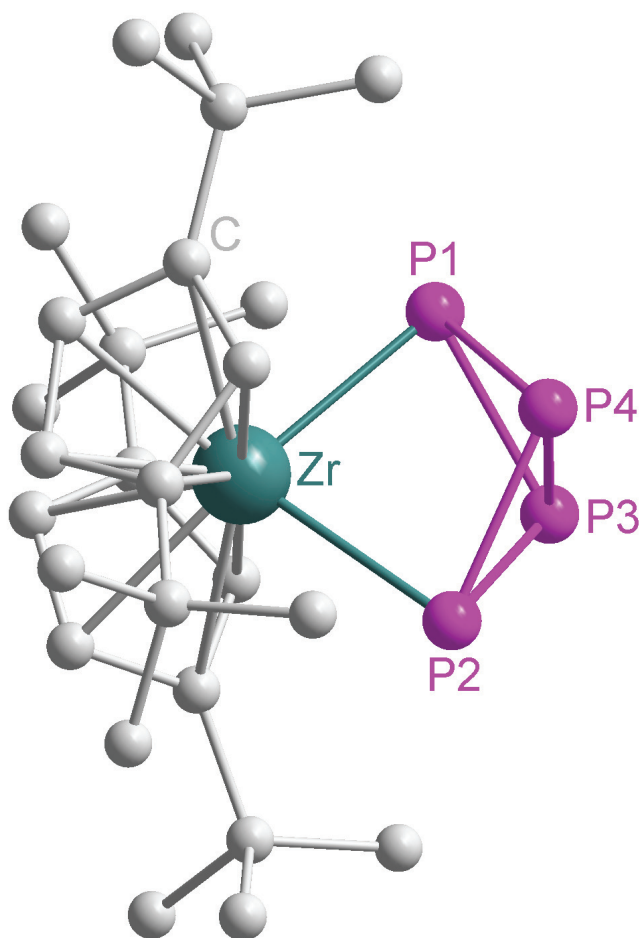


Abb. 28: Molekülstruktur von **14** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **14**

Zr-P1	2.5598(7)	P2-P3	2.2392(9)
Zr-P2	2.5621(6)	P2-P4	2.2340(10)
P1-P3	2.2332(11)	P3-P4	2.1783(10)
P1-P4	2.2344(10)		

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **14**

P1-Zr-P2	81.52(2)	P1-P3-P2	96.79(4)
Zr-P1-P3	81.79(3)	P1-P3-P4	60.85(3)
Zr-P1-P4	81.38(3)	P2-P3-P4	60.74(3)
P3-P1-P4	58.36(3)	P1-P4-P2	96.90(3)

Zr-P2-P3	81.63(3)	P1-P4-P3	60.79(3)
Zr-P2-P4	81.34(3)	P2-P4-P3	60.98(3)
P3-P2-P4	58.28(3)		

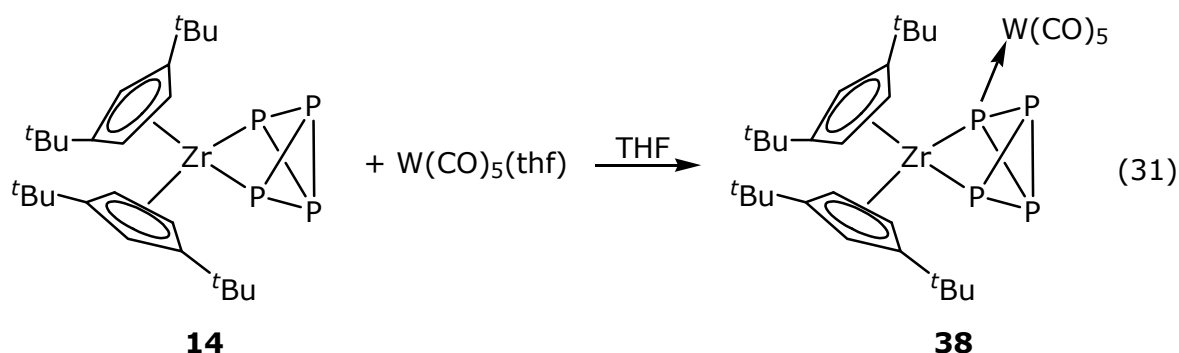
Im Komplex **14** trägt das Zentralatom Zirkon neben zwei Cp''-Ringen noch eine substituentenfreie Tetraphosphabicyclobutan-Einheit. Die beiden sterisch anspruchsvollen Cp''-Ringe befinden sich in einer gewinkelten Anordnung, so dass sich die P₄-Gruppe sterisch nahezu ungehindert im maximal möglichen Abstand dazu anordnen kann. Die P-P-Bindungslängen in dieser P₄-Einheit stellen sich bis auf die Bindung P3-P4, die nur 2.1783(10) Å misst, mit Werten zwischen 2.2332(11) Å (P1-P3) und 2.2392(9) Å (P2-P3) als fast identisch dar. Der bereits in der Einleitung erwähnte Rhodiumkomplex [CIRhL₂(η^2 -P₄)] (**3**) (L = PPh₃, P(*p*-CH₃C₆H₄)₃, P(*m*-CH₃C₆H₄)₃ und AsPh₃) besitzt ein ähnliches Gerüst mit einer Tetraphosphabicyclobutan-Einheit wie in **14**. Wie aus der Röntgenstrukturanalyse am Beispiel L = PPh₃ hervorgeht^[110, 111], wird in **3** der P₄-Ligand durch die sechs Phenylringe jedoch wesentlich stärker abgeschirmt. Auch in **3** stellt die entsprechende Bindung P3-P4 mit 2.1884(24) Å die mit Abstand kürzeste P-P-Bindung dar. Die übrigen P-P-Bindungen hingegen bewegen sich in einem Bereich zwischen 2.2034(23) Å und 2.2217(23) Å und zeigen sich somit nicht ganz so einheitlich wie in **14**, wenngleich sie in einem ähnlichen Bereich liegen.

Zusammen mit der Synthese von **14** wurden auch die Komplexe [Cp''₂Hf(η^2 -P₄)] und [Cp*₂Zr(η^2 -P₄)] veröffentlicht^[34, 35]. Ob und in welchem Ausmaß ein Einfluss durch den Wechsel des Zentralatoms bzw. des Cp-Substituenten auf die Bindungslängen vorliegt, kann aufgrund der fehlenden röntgenographischen Daten der Verbindungen aber nicht erörtert werden. Der Zirkonkomplex [Cp*₂Zr(η^2 -P₄)] wurde weiterhin 2002 von *Chirik et al.* durch Umsetzung von [Cp*₂Zr(H)₂] mit P₄ bei -35°C dargestellt^[112, 113]. Auch hier wurden jedoch keine röntgenographischen Daten publiziert.

In folgenden Kapiteln wird nun die Koordination von verschiedenen Lewis-Säuren an unterschiedliche Phosphoratome des Tetraphosphabicyclobutangerüsts von **14** diskutiert. Die in den Kapiteln 3.8.2 bis 3.8.6 vorgestellten Reaktionen wurden in orientierenden Untersuchungen bereits von Dr. Ulf Vogel durchgeführt; im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden alle Reaktionen reproduziert und es wurden die analytischen Daten vervollständigt. Weiterhin wurden theoretische Rechnungen zu den erhaltenen Koordinationsmodi vorgenommen (Kap. 3.8.7).

3.8.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**38**) und $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**39**)

Eine durch Bestrahlen von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in THF entstandene Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ wird im Verhältnis 1:1 zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in THF gegeben. Nachdem die Mischung 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus Toluol kann $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**38**) in Form von orangeroten Plättchen erhalten werden (Gl. 31).



Die Koordination des $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragments findet ausschließlich durch ein zirkongebundenes Phosphoratom statt. Die η^1 -Koordination von $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten an ein η^2 -metallgebundenes Tetraphosphabicyclobutangerüst wurde unseres Wissens noch nicht in der Literatur beschrieben.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum treten bei $\delta = 111.7$ und 109.2 ppm zwei Triplets für die am Zirkon gebundenen Phosphoratom mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 216 Hz bzw. 176 Hz auf. Das Triplett bei 109.2 ppm entspricht dem an das Wolframatom koordinierenden Phosphoratom und weist eine $^1J(\text{W},\text{P})$ -Kopplungskonstante von 150 Hz auf. Bei $\delta = -193.0$ ppm befindet sich weiterhin ein Duplett von Dupletts mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 216 Hz und 176 Hz, das den beiden Brückenkopf-Phosphoratom des P_4 -Gerüsts zugeordnet werden kann. Verbindung **38** zeigt im FD-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 894$. Die Schwingungen der Carbonylgruppen im $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment können im IR-Spektrum bei 2066 cm^{-1} , 1939 cm^{-1} und 1923 cm^{-1} beobachtet werden. **38** kristallisiert in orangeroten Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **38** ist in Abb. 29 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 32 bzw. 33 entnommen werden.

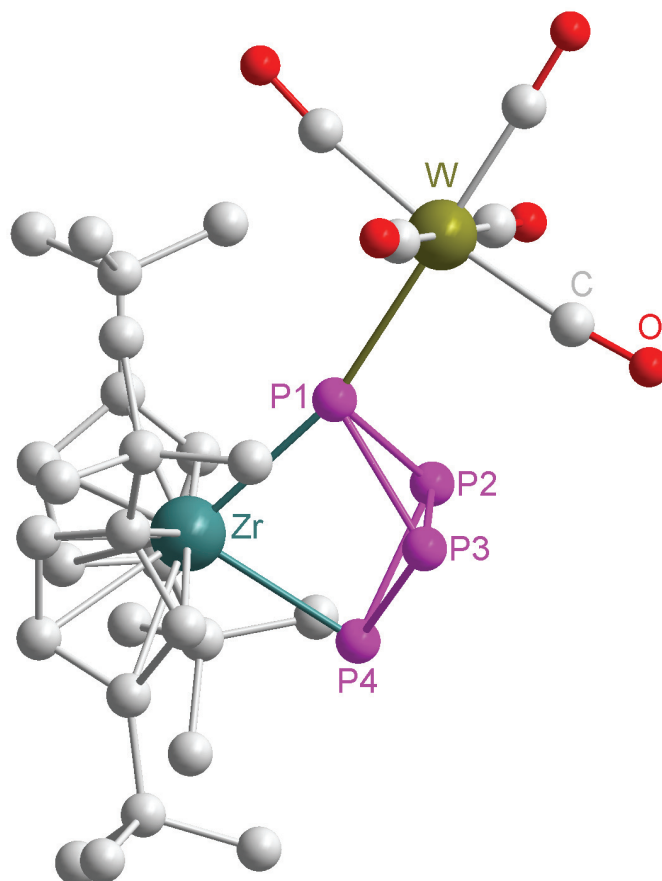


Abb. 29: Molekülstruktur von **38** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **38**

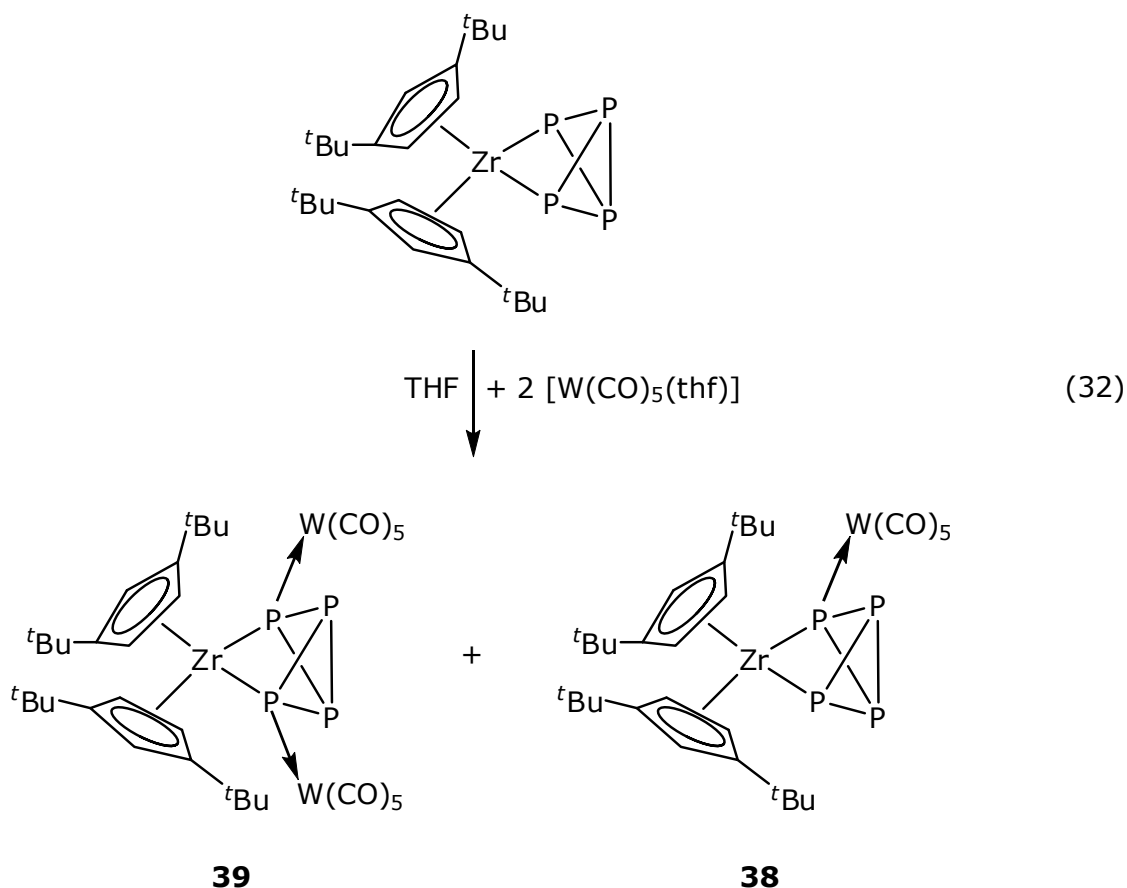
W-P1	2.5966(8)	P1-P2	2.2515(10)
Zr-P4	2.5878(11)	P2-P3	2.1950(9)
Zr-P1	2.6224(9)	P2-P4	2.2212(9)
P1-P3	2.2511(10)	P3-P4	2.2282(9)

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **38**

P4-Zr-P1	78.62(3)	P3-P1-Zr	83.01(3)
P3-P1-P2	58.35(5)	P2-P1-Zr	83.29(3)
P3-P1-W	110.28(3)	P3-P2-P4	60.60(3)
P2-P1-W	107.23(3)	P3-P2-P1	60.81(3)
Zr-P1-W	165.97(3)	P2-P1-W	107.23(3)

Im Vergleich mit den entsprechenden Bindungen in **14** fällt auf, dass nun durch die Koordination des $[W(CO)_5]$ -Fragments an das P1-Atom die Bindungen zwischen den Phosphoratomen P1 und P2 sowie P1 und P3 mit 2.2515(10) Å bzw. 2.2511(10) Å

etwas aufgeweitet wurden. Im Gegenzug erscheinen die Bindungen P2-P4 mit 2.2212(9) Å und P3-P4 mit 2.2282(9) gegenüber den jeweiligen Bindungen in **14** etwas verkürzt. Als etwas länger als in **14** erweist sich die Bindung zwischen den nicht zirkongebundenen Phosphoratomen (hier: P3-P2) mit 2.1950(9) Å, jedoch stellt sie wie auch in **14** die kürzeste P-P-Bindung dar. Der P1-W-Abstand in **38** misst 2.5966(8) Å. In einem Isomer der mit zwei $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten substituierten Verbindung $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\mu, \eta^{5:1:1}\text{-P}_3\text{C}_2(\text{H})\text{Ph})\}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]^{[114]}$ betragen die beiden P-W-Abstände 2.488(2) Å bzw. 2.515(2) Å und sind somit deutlich kürzer als in **38**. Die Reaktion von $[(\text{P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}]$ mit $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ führt zu dem binuklearen Komplex $[\{\text{W}(\text{CO})_5\}(\text{P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2)\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)\}]^{[115]}$, in dem die W-P-Distanz mit 2.532(2) Å wiederum weniger misst als in **38**. Auch in $[(\text{CO})_5\text{WPH}_3]^{[116]}$ beträgt die W-P-Distanz nur 2.491(2) Å. Es ist anzunehmen, dass die sterische Abstoßung zwischen den Cp'' -Liganden und den Carbonylgruppen die Ursache für die verlängerte Bindung im Vergleich zu den aufgeführten Verbindungen darstellt. Bei der Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ mit $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in der Stöchiometrie 2:1 kann unter nahezu identischen Reaktionsbedingungen Verbindung **39** dargestellt werden. Allerdings entsteht hierbei ein Gemisch der einfach und zweifach substituierten Verbindungen **38** und **39**, die laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie im Verhältnis von ca. 1:2 vorliegen (Gl. 32).



Auch bei der zweifach substituierten Verbindung **39** findet die Koordination der $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente ausschließlich an den zirkongebundenen Phosphoratomen statt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum können bei $\delta = 50.5$ und -188.1 ppm zwei Triplets für die zirkongebundenen Phosphoratome bzw. die Brückenkopf-Phosphoratome mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von jeweils 178 Hz beobachtet werden. Im FD-Massenspektrum tritt nicht der Molekülionenpeak von **39** auf, sondern nur der Peak der monosubstituierten Verbindung **38** bei $m/z = 894$. Das IR-Spektrum zeigt die Banden der CO-Gruppen bei 2066, 1939 und 1923 cm^{-1} . Da **38** und **39** zusammen in einer Probe als jeweils orangefarbene Kristalle kristallisieren, konnten für die Elementaranalyse keine reinen Kristalle von **39** abgetrennt werden. Verbindung **39** kristallisiert in orangen Blöcken in der Raumgruppe $C2/c$. Die Molekülstruktur von **39** ist in Abb. 30 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 34 bzw. 35 entnommen werden.

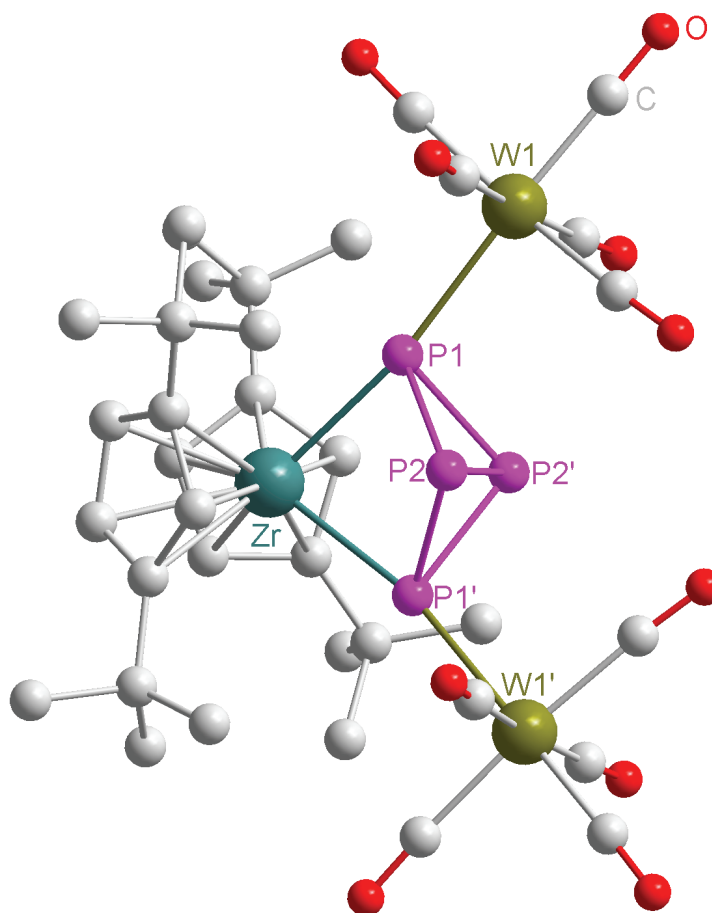


Abb. 30: Molekülstruktur von **39** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für **39**

W1-P1	2.5600(12)	P1-P2'	2.2287(18)
P1-P2	2.2233(17)	P1-Zr	2.6168(12)
P2-P2'	2.1910(20)		

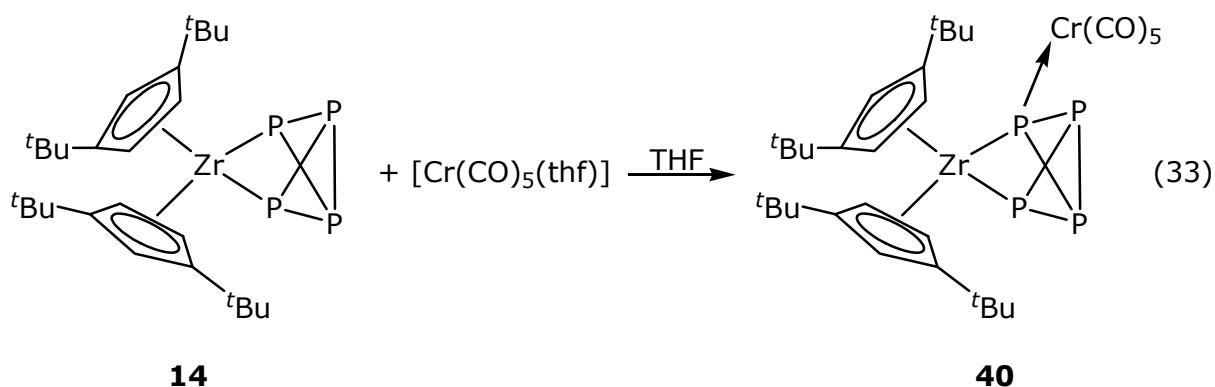
Tabelle 35: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für **39**

P2-P1-P2'	58.95(6)	P2'-P1-Zr	84.32(6)
P2-P1-W1	107.33(5)	W1-P1-Zr	168.15(5)
P2'-P1-W1	102.78(6)	P2'-P2-P1	60.65(6)
P2-P1-Zr	84.43(5)	P2-P2'-P1	60.40(6)

In Verbindung **39** erscheinen nun alle P-P-Bindungen zu den an $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente koordinierenden Phosphoratomen P1 und P1' im Gegensatz zu den entsprechenden Bindungen im Edukt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) etwas verkürzt. So misst die Bindung P1-P2 2.2233(17) \AA , während sich der Abstand zwischen den Atomen P1-P2' mit 2.2287(18) \AA als nur minimal länger erweist. Die kürzeste P-P-Bindung mit nur 2.191(2) \AA tritt auch in **39** wieder zwischen den beiden nicht zirkongebundenen Phosphoratomen (hier: P2-P2') auf. Im Komplex $[\text{C}_7\text{H}_8(\text{P}_3\text{CAd})\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ ^[117, 118], der ebenfalls zwei an benachbarte Phosphoratome gebundene $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente aufweist, betragen die P-W-Abstände 2.4515(8) \AA und 2.5044(8) \AA . Die im Vergleich zu **39** verkürzte Bindungslänge dürfte auf den hohen sterischen Anspruch der beiden Cp''-Liganden zurückzuführen sein.

3.8.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**40**)

Eine durch Bestrahlen von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ in THF entstandene Lösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ wird zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in THF gegeben. Nachdem die Mischung 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus Toluol kann $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**40**) in Form von orangefarbenen Plättchen erhalten werden (Gl. 33).



Die Koordination an das $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragment findet zum größten Teil an einem zirkongebundenen Phosphoratom statt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt jedoch auch einen kleinen Anteil eines Isomers, in dem die Koordination an einem nicht zirkongebundenen Phosphoratom stattfindet. Aufgrund der geringen Intensität dieser Signale und des daraus folgenden schlechten Signal-Rausch-Verhältnis können jedoch keine eindeutigen Aufspaltungsmuster angegeben werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **40** können zwei Triplets bei $\delta = 165.2$ (an Zirkon gebundenes Phosphoratom) und 120.4 ppm (mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ substituiertes Phosphoratom) mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 184 Hz bzw. 218 Hz beobachtet werden. Weiterhin tritt bei $\delta = -194.9$ ppm ein Duplett von Dupletts mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 184 Hz und 218 Hz auf, das den Brückenkopf-Phosphoratomen zugeordnet werden kann. Im FD-Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak bei $m/z = 760.1$. Das IR-Spektrum von **40** zeigt die Banden der CO-Schwingungen des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragments bei 2057 und 1935 cm^{-1} . **40** kristallisiert in orangefarbenen Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **40** im Kristall ist in Abb. 31 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 36 bzw. 37 entnommen werden.

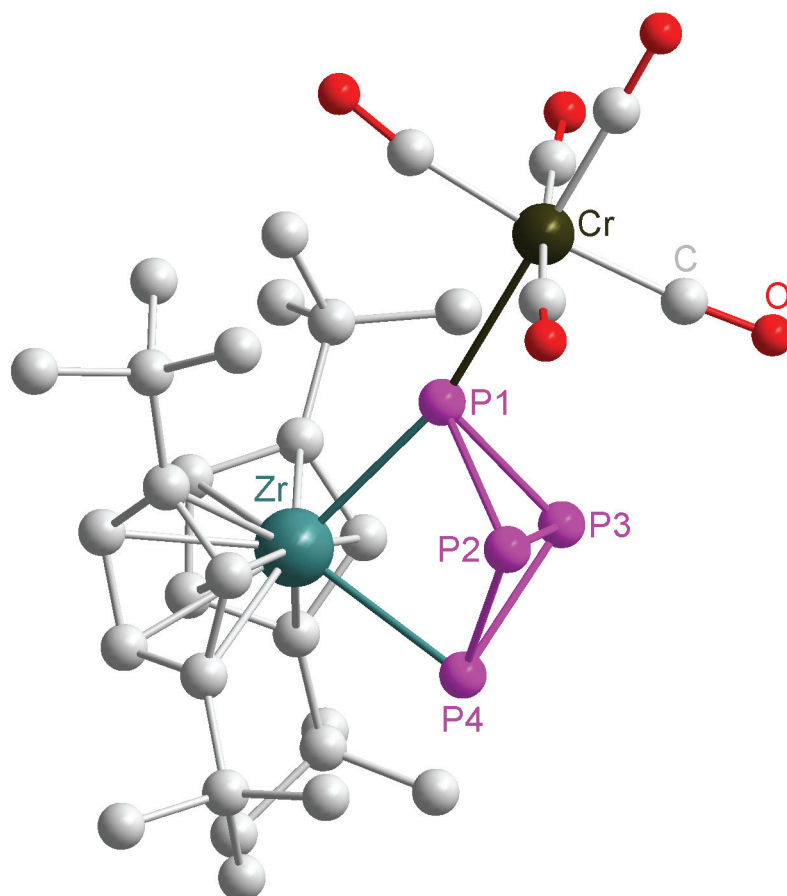


Abb. 31: Molekülstruktur von **40** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **40**

Zr-P1	2.6263(13)	P1-P3	2.2481(18)
Zr-P4	2.5825(13)	P2-P3	2.1940(20)
Cr-P1	2.4882(14)	P2-P4	2.2176(18)
P1-P2	2.2553(18)	P3-P4	2.2270(18)

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **40**

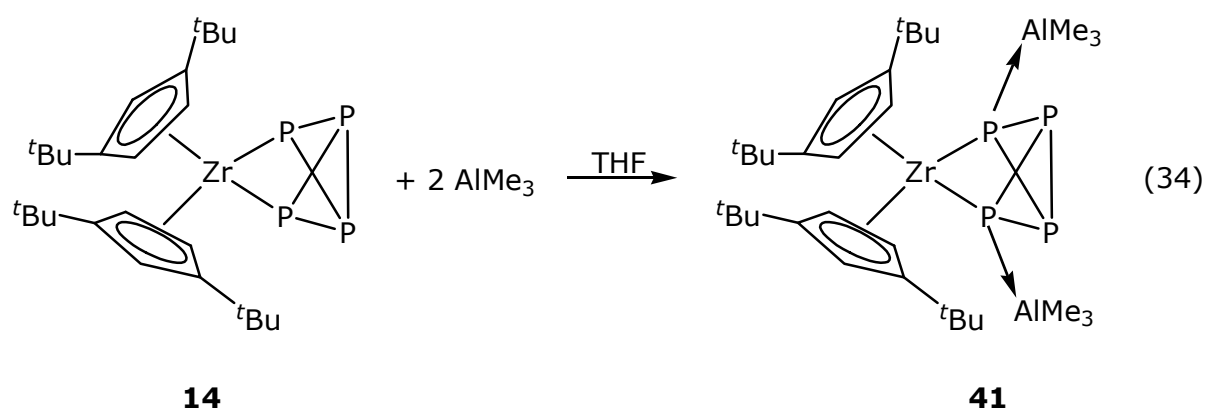
Zr-P1-Cr	166.30(6)	P1-P2-P4	95.30(7)
Zr-P1-P2	83.01(5)	P3-P2-P4	60.63(6)
Cr-P1-P2	107.38(6)	P1-P3-P2	61.01(6)
P1-P2-P3	60.68(6)	P2-P4-P3	59.16(6)

Wie auch in Verbindung **38** werden hier durch die Koordination des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragments an P1 die Bindungen P1-P2 (2.2553(18) Å) und P1-P3 (2.2481(18) Å) im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen im unsubstituierten Edukt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) etwas aufgeweitet. Im Gegensatz dazu werden die Bindungen zwischen

den Atomen P2-P4 und P3-P4 mit 2.2176(18) Å bzw. 2.2270(18) Å gegenüber den jeweiligen Bindungen in **14** etwas verkürzt. Wie bereits bei den vorhergehenden Verbindungen stellt auch hier die Bindung zwischen den nicht-zirkongebundenen Phosphoratomen (hier: P2-P3) mit 2.194(2) Å die mit Abstand kürzeste P-P-Bindung dar. Die η^1 -Koordination von $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten an ein η^2 -metallgebundenes Tetraphosphabicyclobutangerüst ist bereits literaturbekannt. Bei der Reaktion von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ oder $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ mit P_4 in Gegenwart von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ wird der trinukleare Komplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ gebildet^[119, 120]. Dabei entsteht durch Insertion eines $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ -Fragments in eine P-P-Bindung des P_4 -Tetraeders ein P_4 -Butterflygerüst, in dem die beiden nicht aktivierten Phosphoratome zu jeweils einem $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragment koordinieren. In den Verbindungen $[\text{CoCp}^{\text{R}}(\text{CO})(\mu_5, \eta^{2:1:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'', \text{Cp}', \text{Cp}$) liegt ebenfalls der genannte Koordinationsmodus vor^[121, 122]. Da jedoch zu keiner dieser Verbindungen eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt, kann kein Vergleich der Bindungslängen vorgenommen werden. Für die isostrukturellen Komplexe $[\text{RhCp}^{\text{R}}(\text{CO})(\mu_5, \eta^{2:1:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'', \text{Cp}'$) hingegen liegen röntgenographische Daten vor^[123-125]. Während die P-P-Abstände im erstgenannten Komplex zwischen 2.1942(11) Å und 2.2407(11) Å variieren, zeigen sie sich mit Werten zwischen 2.201(3) Å und 2.229(3) Å im Cp' -Analogon etwas einheitlicher. Insgesamt liegen die P-P-Distanzen in einem vergleichbaren Bereich wie bei **40**. Eine auffällige Abweichung hingegen ergibt sich bei den Cr-P-Abständen, die bei den beiden Rhodiumkomplexen mit Werten zwischen 2.308(2) Å und 2.3749(10) Å deutlich weniger messen als in **40** (2.4882(14) Å). Dieser Effekt kann vermutlich mit dem Auftreten zweier substituierter Cp-Liganden statt nur einem erklärt werden, wodurch die sterische Abstoßung beträchtlich erhöht wird. Mit $[\text{IrCp}^*(\text{CO})(\mu_4, \eta^{2:1:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3]$ ist ein weiterer Komplex dieses Koordinationsmusters für das schwerere Homologe Iridium bekannt^[126]. Die P-P-Abstände befinden sich auch bei diesem Komplex mit Werten zwischen 2.200(3) Å und 2.226(3) Å in einem ähnlichen Bereich wie in **40**, während die Cr-P-Distanzen im Bereich von 2.351(2) Å und 2.386(2) Å liegen und somit deutlich kürzer sind als in **40**. In der an zwei $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragmente koordinierenden Vierring-Verbindung $[(\text{trans-tetraphenyl-1,2-}\eta\text{-1,2-diphospheten})(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2]$ ^[127] betragen die beiden P-Cr-Abstände 2.348(2) Å bzw. 2.356(2) Å.

3.8.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)(\text{AlMe}_3)_2]$ (**41**)

Zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in Toluol wird bei -78°C eine Lösung von AlMe_3 in Toluol getropft. Nach der Zugabe wird die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert wurde, kann $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)(\text{AlMe}_3)_2]$ (**41**) in Form von gelb-orangen Plättchen durch Umkristallisieren aus warmen CH_2Cl_2 oder durch Lagerung einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung von **41** in der Tiefkühltruhe bei -28°C erhalten werden (Gl. 34).



Bei dieser Umsetzung findet die Koordination an AlMe_3 nur an den zirkongebundenen Phosphoratomen statt. Die η^1 -Koordination eines η^2 -metallgebundenen Tetraphosphabicyclobutangerüsts an Al-Fragmente wurde unseres Wissens noch nicht in der Literatur beschrieben.

Verbindung **41** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Triplets bei $\delta = 109.1$ ppm (für die mit AlMe_3 substituierten Phosphoratome) und -206.2 ppm (Brückenkopf-Phosphoratome) mit einer $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstante von jeweils 200 Hz. Im EI-Massenspektrum einer CH_2Cl_2 -Lösung von **41** können weder bei den üblichen Messbedingungen (70 eV) noch bei einer Ionisierungsenergie von 14 eV der Molekülionenpeak von **41** oder zuordenbare Fragmente von **41** beobachtet werden. Da **41** luftempfindlich ist, scheint unter den nicht vollständig inerten Bedingungen der Massenspektrometrie eine Zersetzung von **41** stattzufinden. **41** kristallisiert in gelb-orangen Plättchen in der Raumgruppe C2/c. Die Molekülstruktur von **41** ist in Abb. 32 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 38 bzw. 39 entnommen werden.

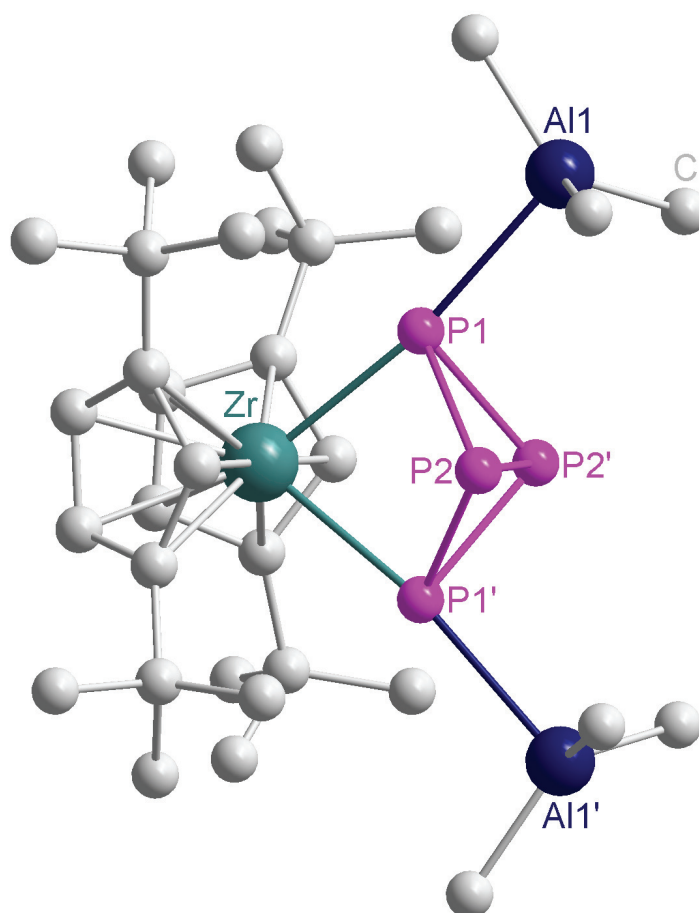


Abb. 32: Molekülstruktur von **41** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **41**

Zr-P1	2.6008(13)	P1-P2	2.2318(15)
P1-P2'	2.2383(16)	P2-P2'	2.1970(16)
P1-Al1	2.5963(17)		

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **41**

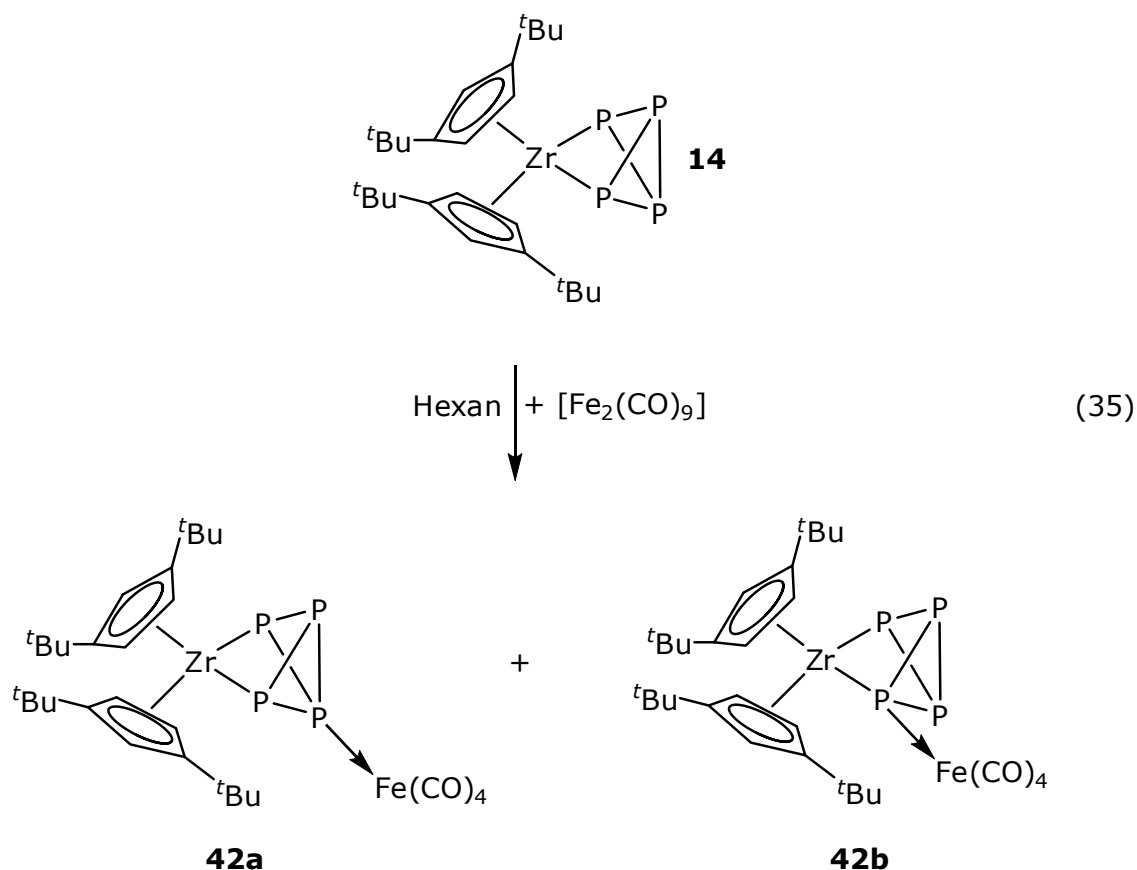
P1-Zr-P1'	76.64(4)	P2'-P1-Al1	101.87(6)
Zr-P1-P2'	86.22(5)	P2'-P1-P2	58.88(5)
Zr-P1-Al1	170.91(6)	P2-P1-Al1	101.32(5)
Zr-P1-P2	86.36(5)	P1-P2-P2'	60.71(5)

Anders als bei den vorhergehenden Verbindungen zeigen sich die P-P-Abstände zu den beiden Phosphoratomen P1 und P1', die beide an ein AlMe₃-Fragment koordinieren, gegenüber den entsprechenden Bindungen in **14** weder in beträchtlichen Maßstab verlängert noch verkürzt. So bewegen sich die P-P-Bindungslängen P1-P2 sowie P1'-P2' mit je 2.2318(15) Å und P1-P2' sowie P1'-P2 mit

je 2.2383(16) Å im gleichen Bereich wie die jeweiligen Bindungen im Edukt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**). Offensichtlich üben die beiden AlMe_3 -Fragmente mit ihrem verhältnismäßig geringen sterischen Anspruch keinen größeren Einfluss auf das P_4 -Gerüst aus. Jedoch wird auch hier die Bindung zwischen den nicht-zirkongebundenen Phosphoratomen P2 und P2', die mit 2.1970(16) Å die kürzeste P-P-Bindung darstellt, im Vergleich zu der entsprechenden Bindung in $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ deutlich aufgeweitet. Aus der Umsetzung von $[\text{AlCp}^*]_4$ mit $(\text{P}^t\text{Bu})_3$ kann die cyclische Verbindung 1,2,3-tris-*t*-butyltriphospha-4-pentamethylcyclopentadienylaluminetan $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ synthetisiert werden^[128], die aus einem gewinkelten viergliedrigen AlP_3 -Ring besteht. In diesem betragen die beiden Al-P-Distanzen 2.359(1) Å bzw. 2.360(1) Å und sind somit deutlich kürzer als die in **41** vorliegenden Al-P-Bindungen mit 2.5963(17) Å. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass in $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ keine koordinativen Al-P-Bindungen vorliegen.

3.8.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (**42a**)

Zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in Hexan wird festes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ gegeben. Anschließend wird die Mischung 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung über Kieselgel kann eine dunkelrote Bande eluiert werden, aus der **42a** nach Umkristallisation des Rückstands als dunkelbraune Kristalle erhalten wird (Gl. 35). Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung treten zudem die Signale eines weiteren Isomers (**42b**) auf, das jedoch nicht isoliert werden konnte.



Bei dieser Umsetzung werden erstmalig zwei verschiedene Koordinationsmodi beobachtet: So findet in Verbindung **42a** die Koordination des $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragments am Brückenkopf-Phosphoratom statt, während in **42b** wieder die Koordination am zirkongebundenen Phosphoratom auftritt.

42b zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Triplets bei $\delta[\text{ppm}] = 165.8$ und 77.0 ppm sowie ein Duplett von Dupletts bei $\delta = -196.2$ ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **42a** kann bei $\delta = 230.9$ ppm ein Duplett von Dupletts mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 143 und 265 Hz beobachtet werden, das den zirkongebundenen Phosphoratomen zugeordnet werden kann. Weiterhin existiert bei $\delta = -75.0$ ppm ein Triplett von Dupletts mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 265 und 119 Hz, das dem koordinierenden Phosphoratom entspricht. Bei $\delta = -250.0$ ppm wird ein Duplett von Triplets mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 143 und 119 Hz gemessen (nicht koordinierendes Brückenkopf-Atom). Verbindung **42a** zeigt im FD-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 736$. Das IR-Spektrum weist die Banden für die CO-Schwingungen des $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragments bei 2049 , 1982 , 1956 und 1943 cm^{-1} auf. **42a** kristallisiert in Form von dunkelbraunen Kristallen in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **42a** ist in Abb. 33 wiedergegeben, die Bindungslängen und Bindungswinkel können den Tabellen 40 bzw. 41 entnommen werden.

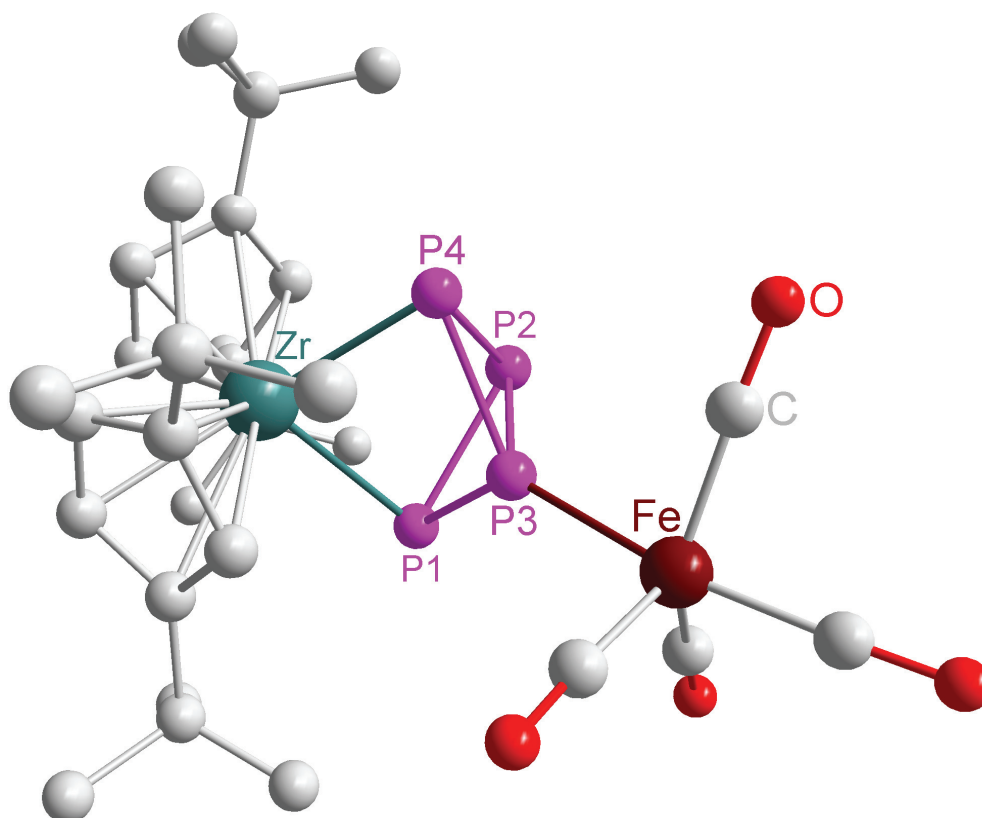


Abb. 33: Molekülstruktur von **42a** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 40: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **42a**

Fe-P3	2.2428(6)	P2-P3	2.1664(8)
P1-P3	2.1998(8)	P2-P4	2.2641(9)
P1-P2	2.2567(8)	P3-P4	2.1951(8)
P1-Zr	2.5992(6)	P4-Zr	2.5873(6)

Tabelle 41: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **42a**

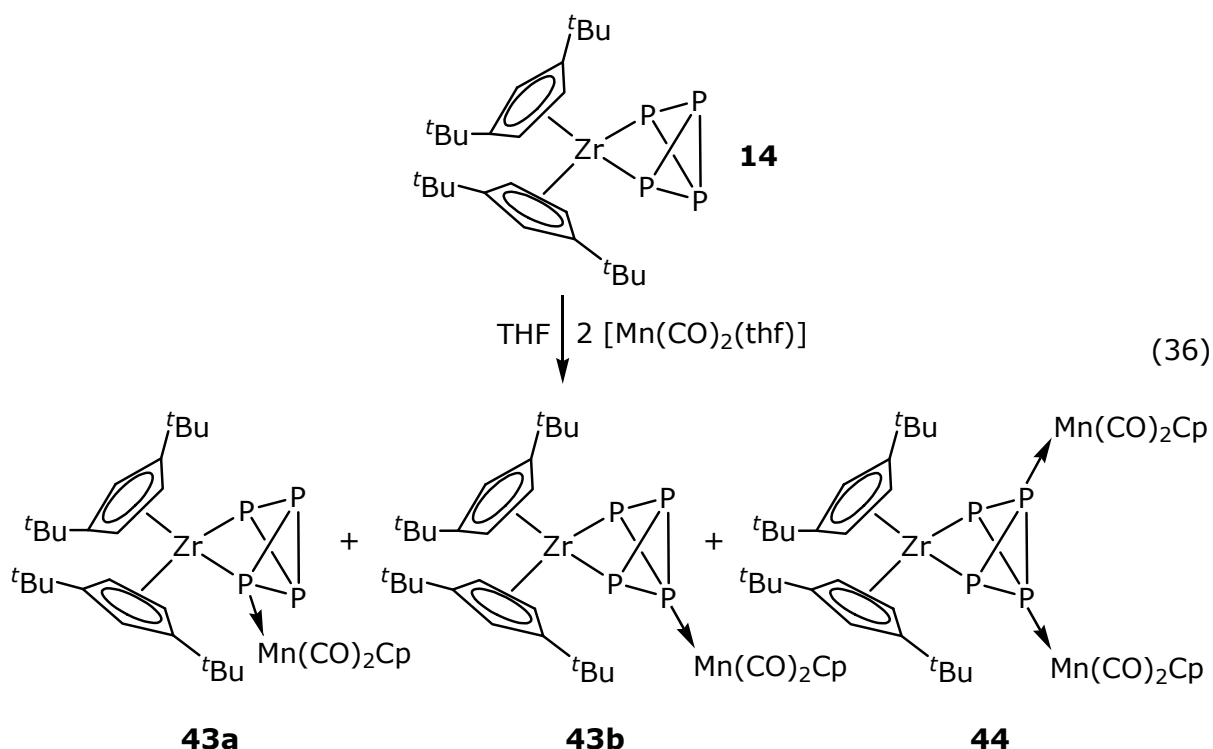
P3-P1-P2	58.15(3)	P2-P3-P4	62.54(3)
P3-P1-Zr	81.57(2)	P2-P3-P1	62.24(3)
P2-P1-Zr	80.69(2)	P4-P3-Fe	128.64(3)
P1-P2-P4	95.99(3)	P1-P3-Fe	131.40(3)

In Verbindung **42a** zeigen sich alle P-P-Bindungslängen zum Phosphoratom P3, das an das $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragment koordiniert, im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen im unsubstituierten Edukt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) deutlich verkürzt. So beträgt der Abstand zwischen den Atomen P1-P3 und P3-P4 2.1998(8) Å bzw.

2.1951(8) Å, während die Distanz zwischen den nicht zirkongebundenen Phosphoratomen P2-P3 sogar nur 2.1664(8) Å misst und wieder die mit Abstand kürzeste P-P-Bindung darstellt. Die beiden übrigen P-P-Bindungen P1-P2 und P2-P4 erscheinen mit 2.2567(8) Å bzw. 2.2641(9) Å im Vergleich zu den jeweiligen Bindungen in $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) klar verlängert. Im Gegensatz zu den vorgehend diskutierten monosubstituierten Verbindungen $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**38**) und $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**40**) kann hier ein offensichtlicher Trend zur Verkürzung der P-P-Bindungen zum substituierten P-Atom und eine Verlängerung der P-P-Bindungen zwischen den nicht an das substituierte P-Atom bindenden P-Atome beobachtet werden. Eine η^1 -Koordination eines Eisenfragments durch ein η^2 -metallgebundenes Tetrakisphosphabicyclobutangerüst wurde bereits in der Literatur beschrieben. So wird im zweikernigen Eisenkomplex $[\{\text{Cp}''(\text{CO})\text{Fe}\}(\eta^{1:2}\text{-P}_4)\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}''\}]$ das $[\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragment in einem η^1 -Koordinationsmodus an ein äußeres Phosphoratom des *Butterfly*-Gerüsts gebunden^[129]. Allerdings liegen für diesen Komplex keine röntgenographischen Daten vor. Im η^1 -tetrahedro-Tetrakisphosphoreisenkomplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{L}_2)(\eta^1\text{-P}_4)]\text{Cl}$ ($\text{L}_2 = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) tritt eine Bindung zwischen einem Phosphoratom des P_4 -Tetraeders und dem Cp^* -substituierten Eisenatom auf^[130, 131], die 2.1621(7) Å beträgt und damit etwas kürzer ist als die hier vorliegende Fe-P-Bindung.

3.8.6 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**43b**) und $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (**44**)

Eine durch Bestrahlen von $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}]$ in THF entstandene Lösung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{thf})]$ wird zu festem $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) gegeben. Nachdem die Mischung 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Bei der anschließenden chromatographischen Aufarbeitung des Rückstands über SiO_2 können eine kirschrote Fraktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**43b**) und eine dunkelbraune Fraktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (**44**) eluiert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann zusätzlich **43a** beobachtet werden, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Das Verhältnis der Verbindungen **43a:43b:44** im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beträgt ca. 1:10:0.5 (Gl. 36).



In **43a** koordiniert ein zirkongebundenes Phosphoratom an das $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ -Fragment, in **43b** und **44** hingegen findet die Koordination der $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ -Fragmente durch die Brückenkopf-Phosphoratomate statt. Eine η^1 -Koordination von $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragmenten an ein η^2 -metallgebundenes Tetraphosphabicyclobutangerüst wurde unseres Wissens noch nicht in der Literatur beschrieben.

43a zeigt im ^{31}P -MNR-Spektrum zwei Triplets bei $\delta[\text{ppm}] = 292.8$ und 100.1 ppm für die am Zirkon gebundenen Phosphoratomate mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 187 Hz und 220 Hz sowie ein Duplett von Dupletts bei $\delta = -197.9$ ppm für die beiden Brückenkopf-Phosphoratomate mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 220 und 187 Hz. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **43b** weist ein Duplett von Dupletts für die am Zirkon gebundenen Phosphoratomate bei $\delta = 220.5$ ppm mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 258 und 145 Hz auf. Weiterhin treten bei $\delta = -22.8$ und -258.7 ppm zwei Triplets von Dupletts mit $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten von 258 und 112 Hz bzw. 145 und 112 Hz auf, die den Brückenkopf-Phosphoratomaten entsprechen. Verbindung **43b** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 744$. Im IR-Spektrum können die Banden der CO-Schwingungen des $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragments bei 1941 und 1881 cm^{-1} beobachtet werden. **43b** kristallisiert in Form von roten Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **43b** ist in Abb. 34 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 42 bzw. 43 entnommen werden.

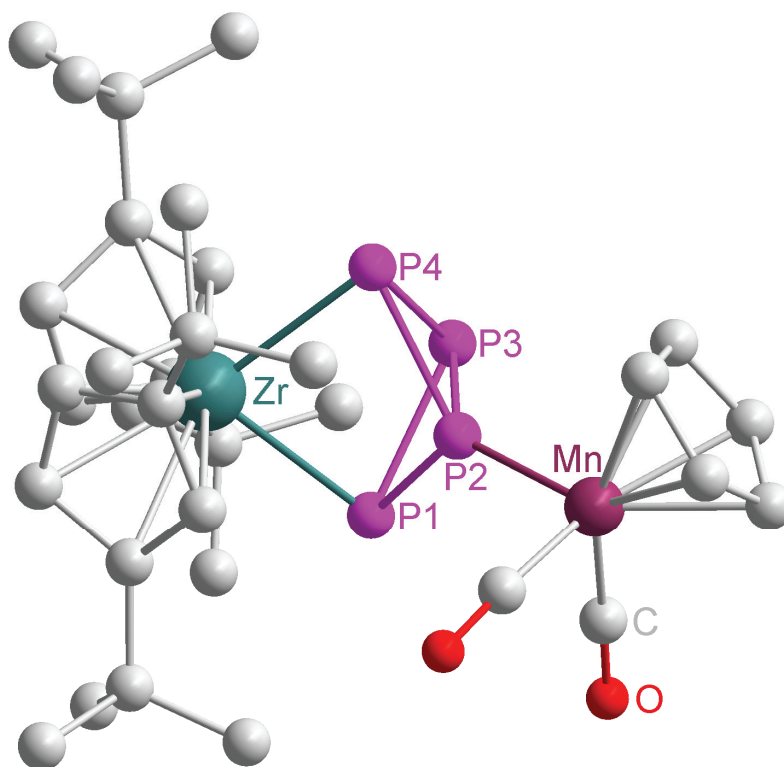


Abb. 34: Molekülstruktur von **43b** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 42: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **43b**

Zr-P1	2.5693(16)	P2-P3	2.1810(20)
Zr-P4	2.5947(16)	P2-Mn	2.1892(16)
P1-P2	2.1940(20)	P2-P4	2.2295(19)
P1-P3	2.2560(20)	P3-P4	2.2500(20)

Tabelle 43: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **43b**

P1-Zr-P4	81.28(5)	P3-P2-Mn	133.69(9)
P2-P1-P3	58.66(6)	P3-P2-P1	62.11(7)
P2-P1-Zr	82.39(6)	Mn-P2-P1	127.35(7)
P3-P1-Zr	80.36(6)	P3-P2-P4	61.35(6)

Auch in **43b** tritt im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen im Edukt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) eine Verkürzung derjenigen P-P-Bindungen auf, die zu dem koordinierendem Phosphoratom P2 führen. Hierbei werden die Abstände in unterschiedlichem Maß reduziert, so dass die Bindungslängen zwischen 2.181(2) Å (P2-P3) und 2.2295(19) Å (P2-P4) variieren. Die übrigen beiden P-P-Bindungen erscheinen mit Werten von 2.256(2) Å zwischen den Atomen P1 und P3 sowie

2.250(2) Å zwischen den Atomen P3 und P4 im Vergleich zu den jeweiligen Bindungen in $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) etwas verlängert. In der Verbindung $[\text{Ph}_3\text{PMn}(\text{CO})_2\text{Cp}]^{[132]}$ beträgt der Mn-P-Abstand 2.236(3) Å und ist somit deutlich länger als in **43b**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **44** weist zwei Triplets bei 252.3 und -76.5 ppm mit einer $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstante von jeweils 205 Hz auf, die den zirkongebundenen Phosphoratomen bzw. den substituierten Brückenkopf-Phosphoratomen zugeordnet werden können. In den stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **43a**, **43b** und **44** wird somit der große Einfluss der verschiedenen Substitutionsmuster ersichtlich.

Verbindung **44** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 920$. Weiterhin tritt bei $m/z = 863.8$ ein Peak auf, der durch die Abspaltung von zwei CO-Gruppen aus **44** entsteht. Bei $m/z = 744.5$ kann das Fragment $\text{M}^+ - \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ sowie bei $m/z = 687.5$ das Fragment $\text{M}^+ - \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp} - 2 \text{ CO}$ beobachtet werden. Im IR-Spektrum befinden sich die Banden der CO-Schwingungen bei 1939 und 1882 cm^{-1} . **44** kristallisiert in Form von violett-schwarzen Prismen in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **44** ist in Abb. 35 wiedergegeben, die Bindungslängen und Bindungswinkel können den Tabellen 44 bzw. 45 entnommen werden.

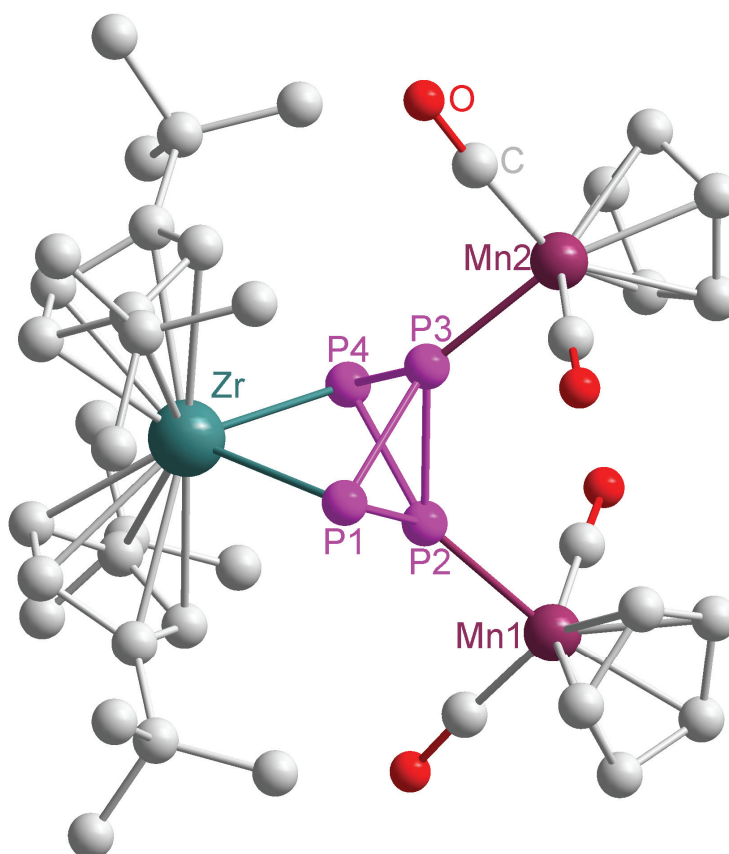


Abb. 35: Molekülstruktur von **44** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 44: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **44**

Zr-P1	2.5934(5)	P1-P3	2.2147(7)
Zr-P4	2.5831(5)	P2-P3	2.1676(6)
Mn1-P2	2.1903(6)	P2-P4	2.2126(7)
Mn2-P3	2.2024(6)	P3-P4	2.2363(7)
P1-P2	2.2326(7)		

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **44**

P1-Zr-P4	80.74(2)	P1-P2-P3	60.42(2)
Zr-P1-P2	81.28(2)	P1-P2-P4	97.93(2)
P2-P1-P3	58.34(2)	Mn2-P3-P1	129.97(3)
Mn1-P2-P1	131.78(3)	P1-P3-P2	61.24(2)
Mn1-P2-P3	133.11(3)	P1-P3-P4	97.76(3)

In Verbindung **44** zeigen sich die beiden P-P-Bindungen P1-P2 und P3-P4 mit Werten von 2.2326(7) Å bzw. 2.2363(7) Å im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen

im Edukt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) nur äußerst geringfügig verändert. Die Abstände zwischen den Atomen P1 und P3 sowie P2 und P4 hingegen messen mit 2.2147(7) Å bzw. 2.2126(7) Å deutlich weniger als die jeweiligen Distanzen in $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**). Die P-P-Bindungslänge zwischen den nicht zirkongebundenen Phosphoratomen (hier: P2-P3) ist wie in **14** und den vorhergehend diskutierten Strukturen die kürzeste des gesamten Moleküls und beträgt nur 2.1676(6) Å. Die beiden P-Mn-Abstände in **44** messen mit 2.1903(6) Å und 2.2024(6) Å nur geringfügig mehr als in **43b**. In der dreikernigen Verbindung Triphenylcyclotriphosphan-tris(cyclopentadienyl-dicarbonylmangan) $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5\}_3]^{[133, 134]}$ betragen die Mn-P-Abstände 2.236(5) Å und liegen damit im gleichen Bereich wie in **44**.

3.8.7 Theoretische Untersuchungen zu Komplexen des Typs $[\text{Cp}''_2\text{ZrP}_4\text{-ML}_n]$

Um die bevorzugte Koordinationsstelle der Liganden zu ermitteln, wurden von Dr. G. Balázs quantenchemische Rechnungen an ausgewählten Verbindungen sowie an Modellverbindungen durchgeführt.

Dazu wurden die Geometrien der Verbindungen $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**), $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**38**), $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**43**) sowie der Modellverbindungen $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**38-Cp**) und $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**43-Cp**) mittels DFT-Rechnungen optimiert. Für die Rechnungen wurde das TURBOMOLE Program Packet^[91, 92] verwendet. Die Geometrieoptimierungen erfolgten mit dem (RI-)^[93, 94]-BP86^[95-97]-Funktionalatz zusammen mit dem TZVP^[94, 98]-Basissatz. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde der Coulomb-Teil der Austauschpotenziale mit Hilfe der „Multipole Accelerated Resolution of Identity (MARI-J)“^[99]-Methode berechnet. Die verwendeten relativen Energien beziehen sich auf die SCF-Energien und wurden nicht bezüglich der Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. In Abb. 36 wird ein Überblick über die verwendeten Modellverbindungen gegeben.

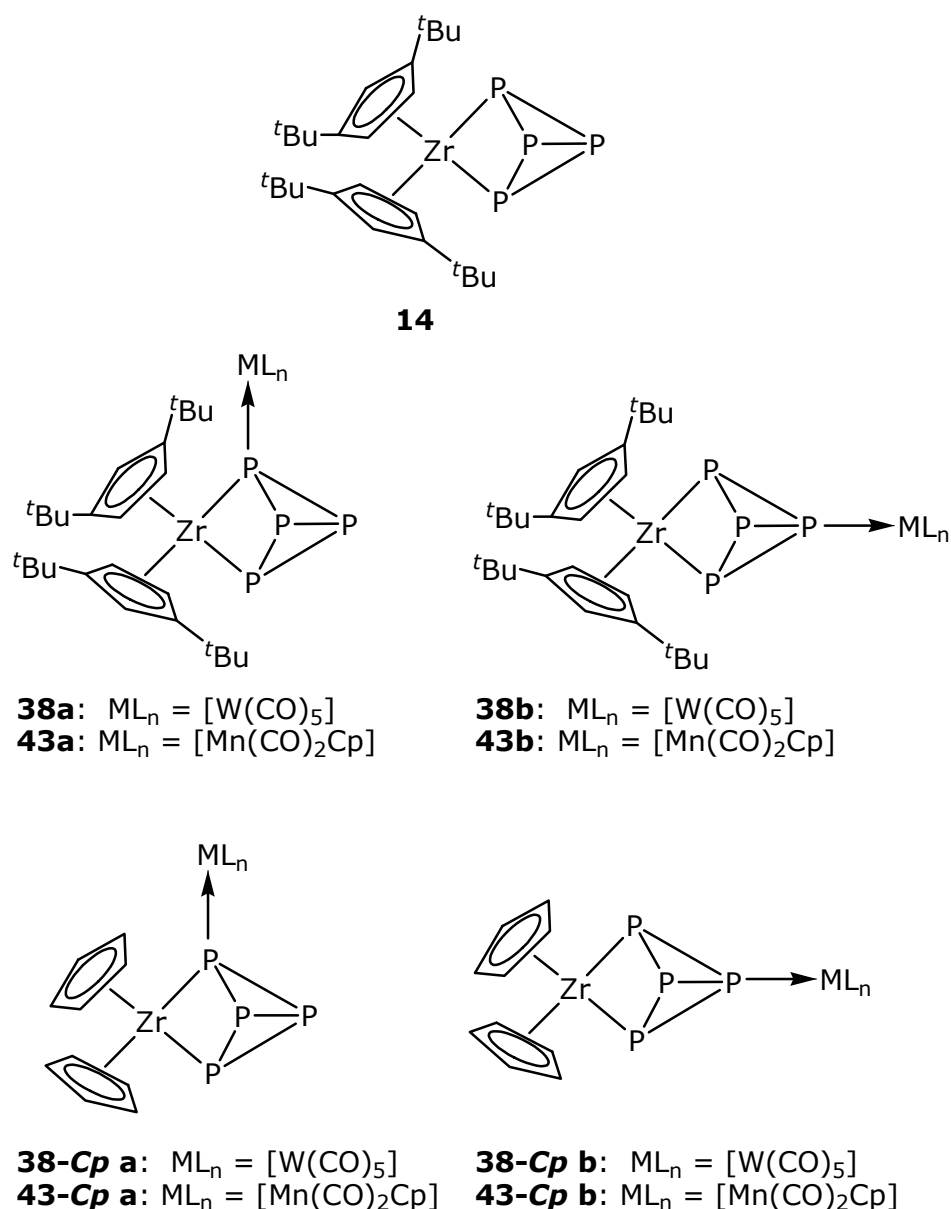


Abb. 36: Übersicht der durch quantenchemische Rechnungen untersuchten Verbindungen bzw. Modellverbindungen

Die Geometrie von **14** wurde in der Punktgruppe C_2 optimiert. Weiterhin wurde die Isofläche der Grenzorbitale visualisiert (Abb. 37). Die Orbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 weisen relativ große Beiträge der Phosphoratome auf und liegen energetisch nahe. Bei einer Koordination zu einer Lewis-Säure spielen diese drei Orbitale die wichtigste Rolle. Bei der Betrachtung der natürlichen Ladungsverteilung in **14**, die durch „Natural Population Analysis“^[135] ermittelt wurde, fällt auf, dass die am Zirkon gebundenen Phosphoratome deutlich negativ geladen sind (Ladung: -0.20) und die Brückenkopf-Phosphoratome eine positive Ladung von 0.11 aufweisen. Die Mulliken-Ladungen unterscheiden sich etwas weniger für die beiden unterschiedlichen Sorten

von Phosphoratomen in **14**, zeigen jedoch den gleichen Trend (Ladungen: -0.10 bzw. 0.10). Die Ladungsverteilung zeigt, dass die am Zirkon gebundenen Phosphoratome elektronenreicher und daher für die Koordination an Lewis-Säuren bevorzugt werden. Betrachtet man jedoch die sperrigen t Bu-Gruppen der Cp''-Substituenten, so würde man eine Koordination über die Brückenkopf-Phosphoratome auf Grund der sterischen Abstoßung erwarten.

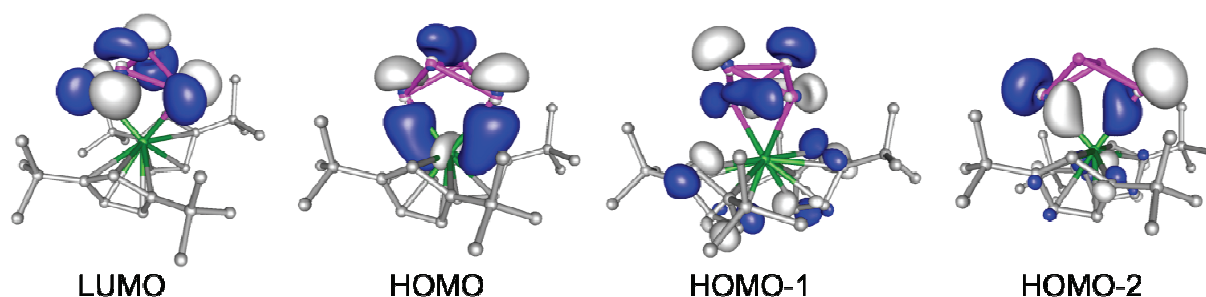
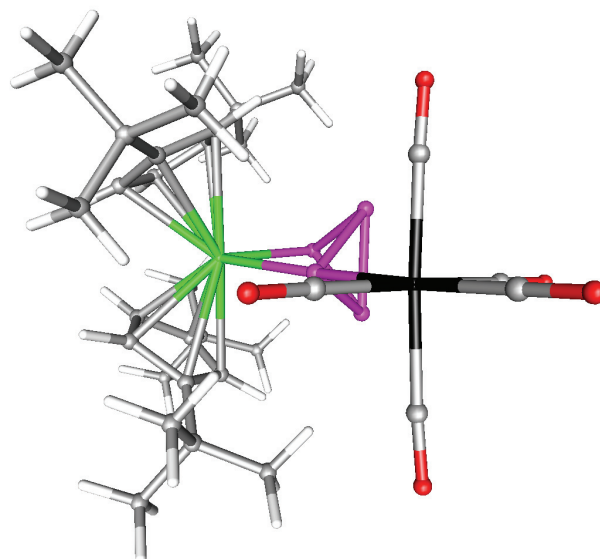


Abb. 37: Isofläche der Grenzorbitale von **14**

Berechnungen zu Folge ist **38a** um 6.11 kJ/mol stabiler als **38b**. Wegen der Sperrigkeit der Fragmente (sowohl $[W(CO)_5]$ als auch **14**) würde man trotzdem eine Koordination über die mittleren Phosphoratome erwarten. Dies ist nicht der Fall, wie die Röntgenstrukturanalyse von **38** zeigt. Allerdings wird bei einer genaueren Betrachtung der optimierten Struktur von **38** deutlich, dass die Substituenten so angeordnet sind, dass eine CO-Gruppe des $[W(CO)_5]$ -Fragments genau in die Lücke zwischen den beiden Cp''-Liganden hineinpasst (Abbildung 38). Um nun den Einfluss der sterischen Abstoßung in **38** festzustellen, wurden die analogen Komplexe **38-Cp** mit Cp- anstatt mit Cp''-Liganden quantenchemisch untersucht. Die Resultate der Rechnungen zeigen, dass **38-Cp a** um 20.05 kJ/mol stabiler ist als **38-Cp b**. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass bei der Koordination von **14** an $[W(CO)_5]$ die elektronischen Effekte die Koordinationsposition bestimmen und die Sterik nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Abb. 38: Optimierte Struktur von **38a**

Die Rechnungen für die beiden Koordinationsisomere von **43** zeigen, dass in diesem Fall **43b** das um 9.08 kJ/mol stabilere Isomer ist. Im Falle von **43a** ist zwar das $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ -Fragment (ähnlich wie das $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment in **38a**) so angeordnet, dass eine CO-Gruppe in Richtung der Lücke zwischen den beiden Cp'' -Liganden zeigt, jedoch ist die P-Mn Bindung deutlich kürzer (Mn-P 2.271 Å in **43a** verglichen mit der W-P-Bindung von 2.633 Å in **38a**). Lässt man die sterisch anspruchsvollen $t\text{Bu}$ -Gruppen weg und vergleicht die relativen Energien der beiden Isomere **43-Cp a** und **43-Cp b**, so zeigt sich, dass **43-Cp b** um 17.87 kJ/mol stabiler ist als **43-Cp a**. Dadurch wird klar, dass im Falle von **43** für die Koordinationsposition der P_4 -Einheit von **14** an das $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ -Fragment die Sterik die ausschlaggebende Kraft darstellt und den elektronischen Vorteil der Koordination an das zirkongebundene Phosphoratom überwiegt. Dies spiegelt sich auch experimentell im Verhältnis der entstandenen Isomeren **43a** und **43b** wider (Verhältnis im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: ca. 1:10).

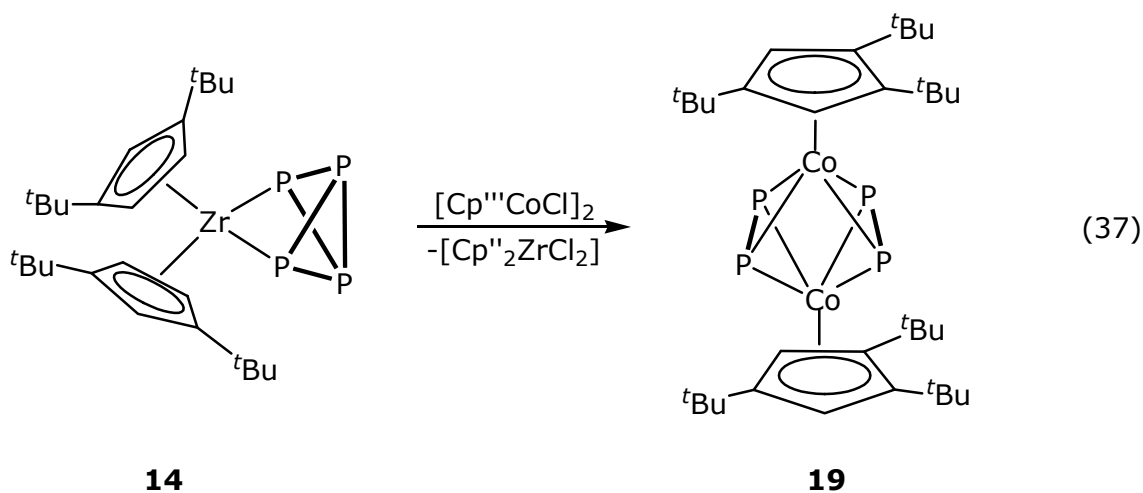
Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass sich das Tetraphospha-bicyclobutangerüst in **14** in idealer Weise zur Ausbildung von Lewis-Säure-Base-Addukten mit ungesättigten Metallfragmenten eignet. Durch unterschiedliche elektronische und sterische Faktoren werden verschiedene Koordinationsmodi ausgebildet.

3.9 Übertragungsreaktionen ausgehend von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**)

In diesem Kapitel werden Reaktionen vorgestellt, in denen $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen umgesetzt wird, die als Vorstufen für P_n -Ligandkomplexe dienen können. Außer in Kapitel 3.9.5 weisen die verwendeten Übergangsmetallverbindungen ein oder zwei Halogenatome auf. Bei der Übertragung von P_n -Einheiten ausgehend von **14** auf diese Edukte entstehen P_n -Ligandkomplexe sowie als Nebenprodukte die Zirkonocendihalogenide $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Cp}''_2\text{ZrBr}_2]$ und $[\text{Cp}''_2\text{ZrI}_2]$, die sehr stabile Zirkon-Halogenbindungen besitzen. Daher kann die irreversible Bildung der jeweiligen Zirkonocendihalogenide als starke Triebkraft dieser Reaktionen angesehen werden.

3.9.1 Darstellung von $[(\text{Cp}'''\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**19**)

Eine Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von $[\text{Cp}'''\text{CoCl}]_2$ in CH_2Cl_2 pipettiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der dunkelbraune Rückstand über Al_2O_3 chromatographiert, wobei $[(\text{Cp}'''\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**19**) als einzige Fraktion erhalten wird (Gl. 37).

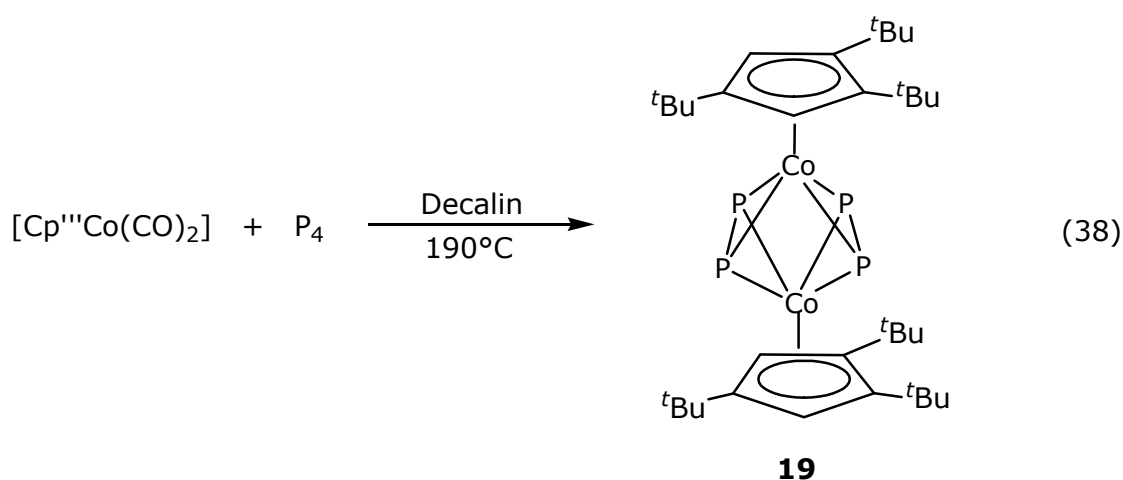


isolierte Ausbeute: 57%

Wie in Gleichung 37 durch den Fettdruck hervorgehoben, werden die vier Phosphoratome der Tetraphosphabicyclobutan-Einheit in $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in Form von zwei P_2 -Einheiten übertragen. Diese Übertragung findet bei Raumtemperatur statt und ist laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie quantitativ. Es können

weder Signale des Edukts **14** noch Signale von Nebenprodukten im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden. Nur durch die anschließende chromatographische Aufarbeitung über Al_2O_3 reduziert sich die isolierte Ausbeute von **19** als analysenreines Produkt auf knapp 57%. **19** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak mit dem entsprechenden Isotopenmuster bei $m/z = 708.5$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann ein Singulett bei $\delta = -47.1$ ppm beobachtet werden.

19 ist bereits literaturbekannt; die Darstellung von **19** wurde 1996 von *Scherer et al.* publiziert^[136]. Jedoch wird **19** in dieser Publikation auf einem völlig unterschiedlichen Syntheseweg durch dreistündige Cothermolyse von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\text{CO})_2]$ mit P_4 in heißem Decalin erhalten (Gl. 38).

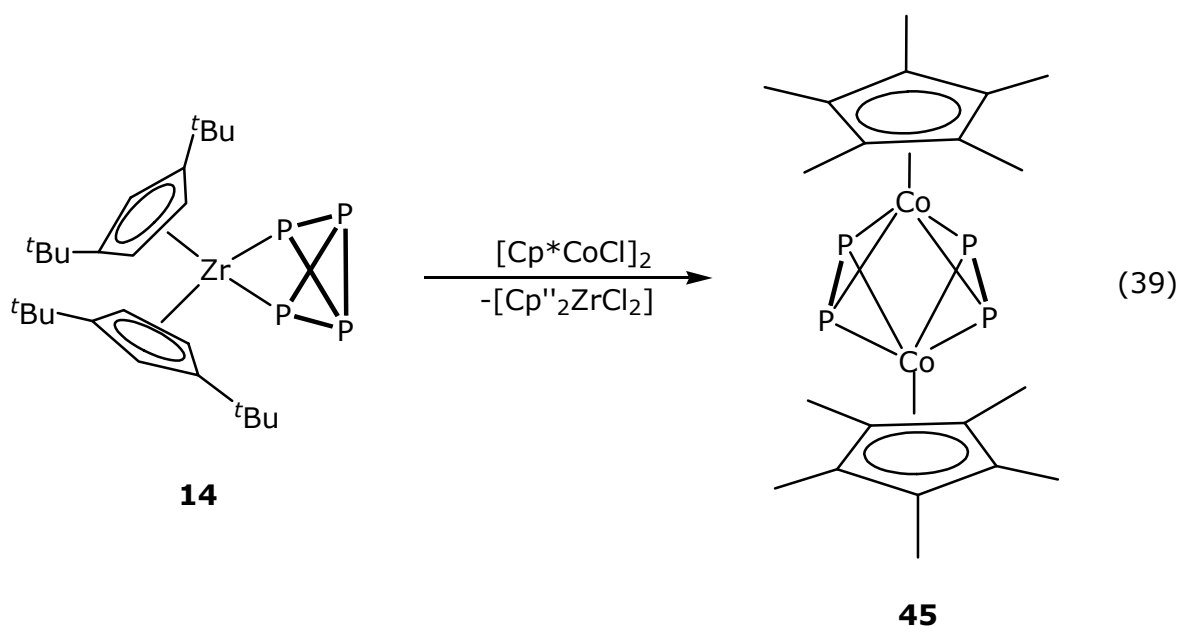


Literaturausbeute: 22%

Die Ausbeute an **19** wird in der Literatur allerdings nur mit 22% angegeben, was vermutlich auf die sehr hohe Reaktionstemperatur und die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist. In der vorliegenden Arbeit hingegen wurde, wie bereits erläutert, eine isolierte Ausbeute von knapp 57% erreicht, da durch die milden Reaktionsbedingungen des Rührens bei Raumtemperatur die Entstehung von Nebenprodukten und Zersetzungsprodukten vermieden werden kann.

3.9.2 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**45**)

Die Darstellung des Cp^* -Analogons $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**45**) von **19** erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie die Darstellung von **19**. So wird eine Lösung von $[\text{Cp}^*\text{CoCl}]_2$ in CH_2Cl_2 zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in CH_2Cl_2 gegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird das entstandene Nebenprodukt $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ mit Pentan extrahiert. Der verbliebene Rückstand enthält das Produkt $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**45**) in genügender Reinheit (Gl. 39).



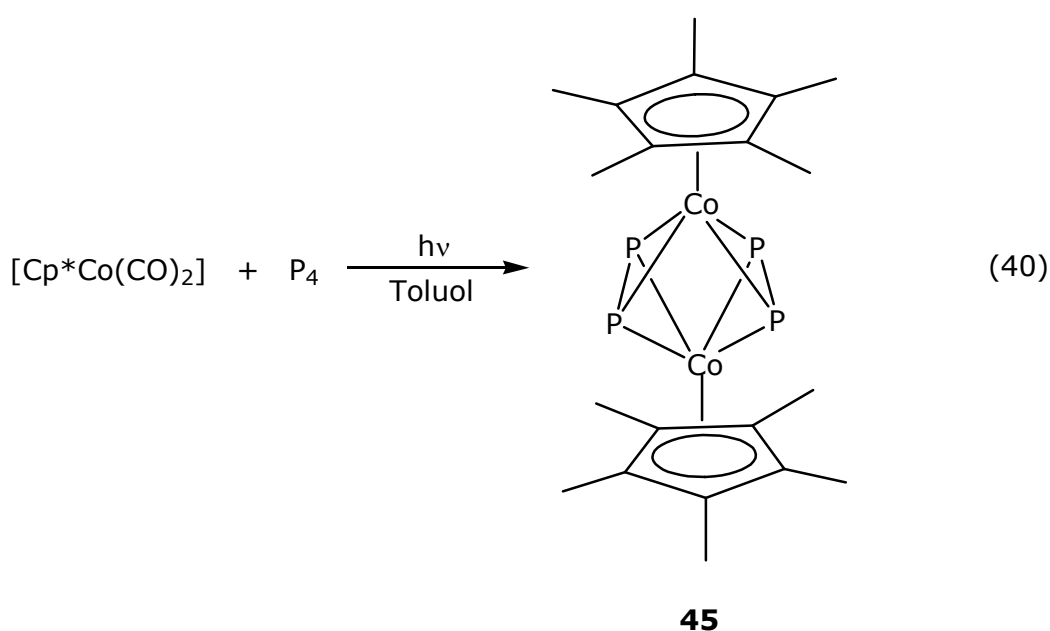
Ausbeute ca. 95%

Wie bei der Darstellung des Cp''' -Analogons **19** werden in Gl. 39 die vier Phosphoratome des Edukts $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in Form von zwei P_2 -Einheiten übertragen. Diese Übertragungsreaktion findet bei Raumtemperatur statt und ist laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie quantitativ. Da die chromatographische Aufarbeitung über Al_2O_3 die Ausbeute an **19** (Gl. 37) stark minderte, wurde hier die Reinigung des Produkts **45** auf einem alternativen Weg durchgeführt: Da aufgrund der Cp^* -Substituenten die Löslichkeit von **45** im Vergleich zu **19** stark reduziert wurde, konnte durch wiederholte Extraktion mit Pentan das entstandene $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ aus dem Reaktionsgemisch zu großen Teilen entfernt werden. Nach dieser Methode kann **45** zwar nicht analysenrein isoliert werden, da noch geringfügige Reste an $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ im Produkt verbleiben. Bei Substanzen, bei denen eine Chromatographie zu großen Verlusten in der Ausbeute führt, kann dieser Weg jedoch durchaus als

Methode der Wahl betrachtet werden. Für die Charakterisierung der entstandenen Verbindung ist die Reinheit des Produktes völlig ausreichend.

Im EI-Massenspektrum tritt bei $m/z = 511.9$ der Molekülionenpeak mit dem entsprechenden Isotopenmuster auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = -16.2$ ppm.

Verbindung **45** ist ebenso wie Verbindung **19** bereits literaturbekannt. So wurde die Synthese von **45** im Jahr 1991 von *Dahl et al.* publiziert^[137], jedoch erfolgt auch hier die Darstellung über eine andere Syntheseroute. Die Cobaltcarbonylverbindung $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ wird hierbei mit einem Überschuss an P_4 ca. 90 Minuten bei Raumtemperatur bestrahlt (Gl. 40).

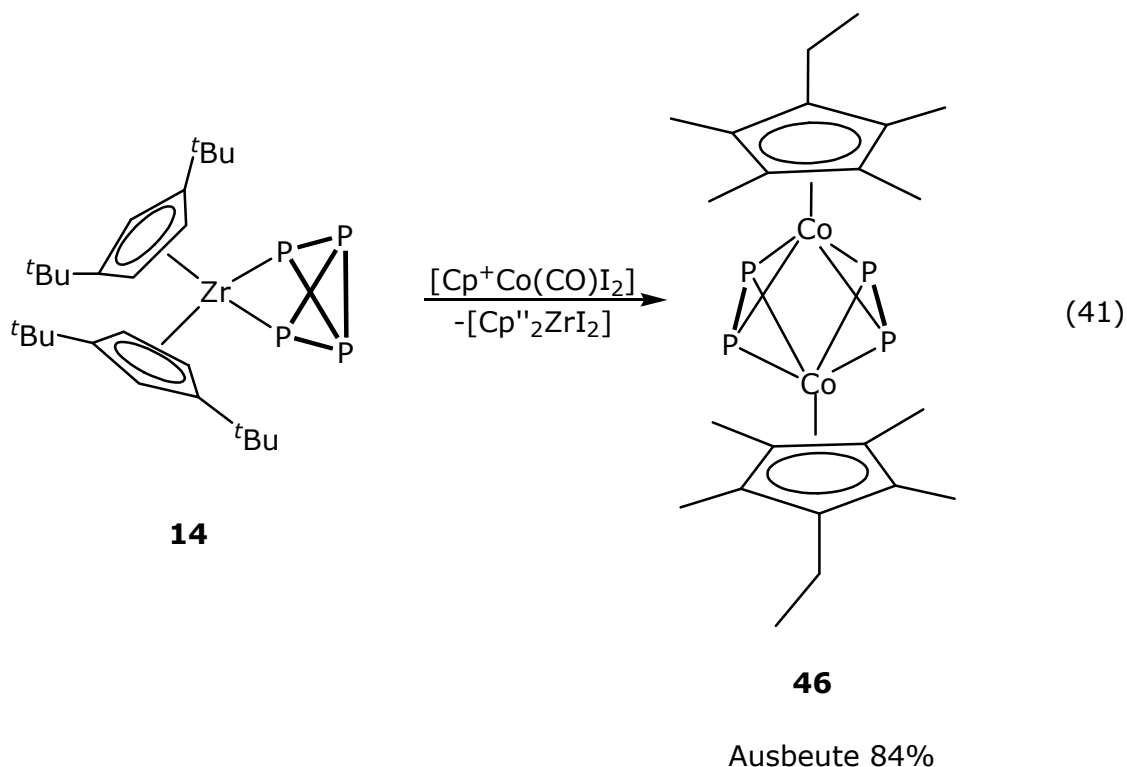


Literaturausbeute 7%

Die Literaturausbeute beträgt nur sehr mäßige 7%, während in der vorliegenden Arbeit eine Ausbeute von ca. 95% erreicht werden konnte. Weiterhin treten laut Literatur bei der Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ mit P_4 neben **45** noch $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})]_2$ und ein nicht identifiziertes Nebenprodukt^[137] auf. Bei der Synthese nach Gleichung 39 hingegen entsteht **45** selektiv in hoher Ausbeute unter vollständiger Umsetzung des Edukts.

3.9.3 Darstellung von $[(\text{Cp}^+\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**46**)

Eine Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in Toluol wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von $[\text{Cp}^+\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$ ($\text{Cp}^+ = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) in Toluol pipettiert. Die Mischung färbt sich sofort orangebraun. Anschließend wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt (Gl. 41). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird der Rückstand über Al_2O_3 chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 kann eine grünbraune Fraktion von **46**, die noch geringfügige Verunreinigungen von $[\text{Cp}''_2\text{ZrI}_2]$ enthält, eluiert werden. Durch anschließende Extraktion mit Toluol kann das Produkt $[(\text{Cp}^+\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**46**) weiter aufgereinigt werden.



Wie bei den vorhergehenden Reaktionen werden auch hier die Phosphoratome der P_4 -Einheit des Edukts $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in Form von zwei P_2 -Einheiten übertragen. Diese Übertragung findet bei Raumtemperatur statt. Da die Entstehung der jeweiligen Zirkonocenhalogenide die Triebkraft der bisher diskutierten Übertragungsreaktionen darstellt, wurde für die beiden Edukte $[\text{Cp}^+\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$ und $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ eine 1:1-Stöchiometrie gewählt. Somit stünden pro Molekül $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ zwei Iodionen zur Verfügung, was eine vollständige Umsetzung zu $[\text{Cp}''_2\text{ZrI}_2]$ gewährleisten sollte. Bei dieser Stöchiometrie steht jedoch nur ein $[\text{Cp}^+\text{Co}]$ -Fragment pro P_4 -Einheit zur Verfügung, so dass bei der Entstehung des Produkts **46** die beiden Edukte nicht im gleichen Verhältnis abreagiert haben können.

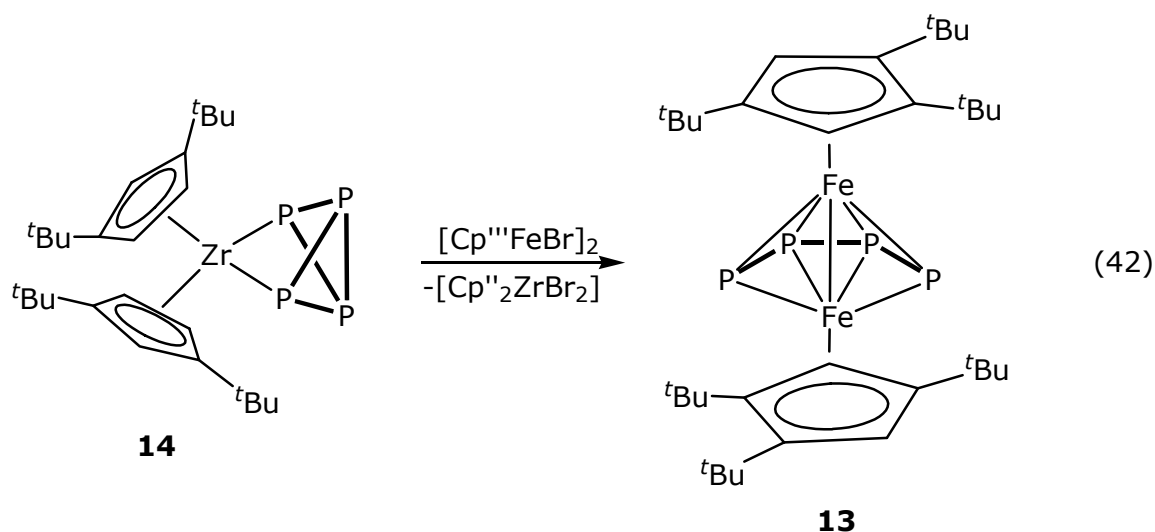
Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung treten in einem Messbereich von +300 bis -300 ppm außer dem Peak des Produkts **46** keine weiteren Phosphorsignale auf. Jedoch ist das Signal-Rausch-Verhältnis dieses Spektrums nicht optimal. Im ^{31}P -NMR-Spektrum einer zweiten kleinen Fraktion, die bei der Chromatographie über Al_2O_3 erhalten wurde, werden neben einer geringen Menge an **46** noch weitere, nicht identifizierte Signale beobachtet. Es ist nicht geklärt, ob die Verbindungen, die diesen Signalen entsprechen, während der Chromatographie über Al_2O_3 oder bereits während der Reaktion entstehen und möglicherweise im ^{31}P -NMR-Rohproduktspektrum nicht detektierbar sind. **46** kann in einer Ausbeute von 84% (bezogen auf $[\text{Cp}^+\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$) isoliert werden.

46 ist nicht literaturbekannt. Leider konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **46** erhalten werden. Somit wurde **46** durch Massenspektrometrie sowie durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das EI-Massenspektrum von **46** zeigt den Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 539.9$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann bei $\delta = -16.3$ ppm ein Singulett beobachtet werden. Die analoge Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**45**)^[137] erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum ebenfalls als Singulett im gleichen Lösungsmittel bei $\delta = -16.2$ ppm, so dass hinsichtlich der Identität von **46** kein Zweifel besteht.

Es ist bemerkenswert, dass die Verbindungen **19**, **45** und **46** nach der gleichen Methode durch eine Übertragungsreaktion dargestellt werden konnten. Wie in der Literatur an vielen Beispielen deutlich wird, existieren große Unterschiede bezüglich der Darstellung strukturell gleicher Verbindungen mit unterschiedlich substituierten Cp-Ringen. Auch bei der literaturbekannten Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**45**)^[137] und $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**19**)^[136] musste auf so unterschiedliche Methoden wie Bestrahlung bzw. Thermolyse zurückgegriffen werden. Des Weiteren sei an die deutlichen Temperaturunterschiede bei der Synthese der drei unterschiedlich substituierten $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ -Moleküle erinnert (siehe vorhergehende Kapitel). Vor diesem Hintergrund erscheint die Übertragung von P_n -Einheiten bei einheitlichen Bedingungen als nützliche und vielseitig verwendbare Syntheseroute.

3.9.4 Darstellung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**13**)

Eine Lösung von $\text{NaCp}^{\text{'''}}$ in DME wird bei -30°C zu einer Suspension von $\text{FeBr}_2 \cdot \text{dme}$ in DME gegeben. Anschließend wird die Mischung zwei Stunden bei -30°C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Hexan aufgenommen und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der Niederschlag von NaBr abgesetzt hat, wird die rotbraune Lösung abdekantiert und mit $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) versetzt. Die Mischung wird eine Woche bei Raumtemperatur gerührt; danach wird von der entstandenen rotbraunen Lösung das Lösungsmittel am Vakuum entfernt (Gl. 42). Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und mehrere Male mit etwa dem gleichen Volumen an CH_3CN ausgeschüttelt. Nachdem die CH_3CN -Phase, die das Zirkonocendihalogenid $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{ZrBr}_2]$ enthält, abdekantiert wurde, verbleibt $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**13**) nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum als rotbraunes Pulver in genügender Reinheit.

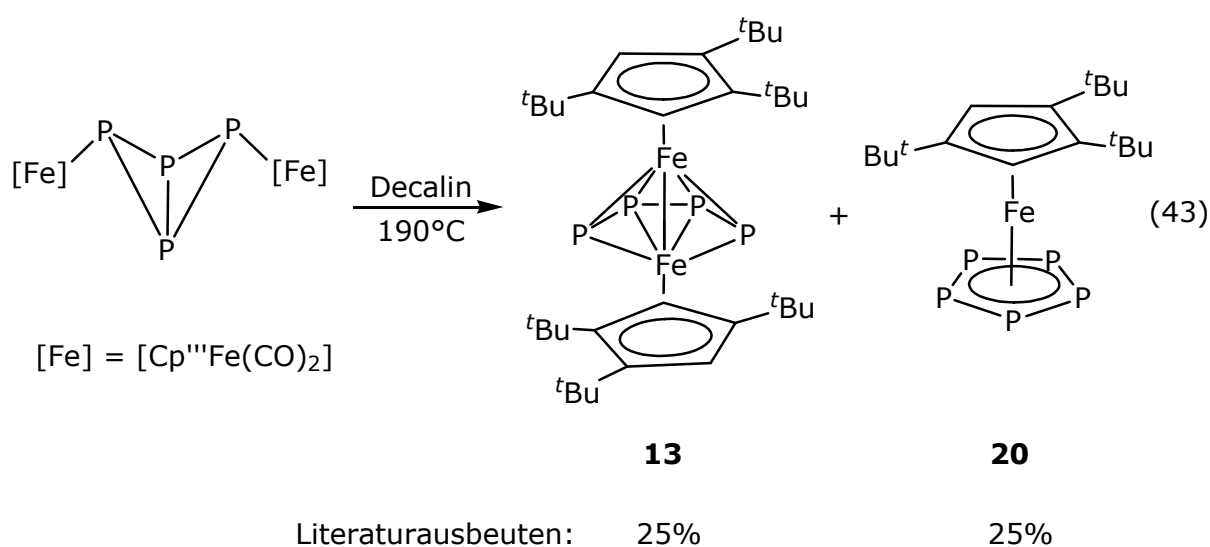


Ausbeute ca. 93%

Wie der Fettdruck in Gleichung 42 hervorhebt, werden die vier Phosphoratome der Tetraphosphabicyclobutan-Einheit von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) als P_4 -Kette übertragen. Dabei bleibt hier die P_4 -Einheit als solche erhalten, nur zwei P-P-Bindungen werden gelöst. Diese Übertragungsreaktion findet bei Raumtemperatur statt und erfolgt laut ^{31}P -NMR-Spektrum quantitativ. Durch die anschließende Aufreinigung durch Ausschütteln kann **13** nicht in vollkommen analysenreiner Form dargestellt werden, da bei dieser Methode immer geringe Reste des jeweils gebildeten Zirkonocendihalogenids im Produkt verbleiben. Für die Charakterisierung der entstandenen Verbindung ist die Reinheit des Produktes jedoch völlig ausreichend. **13** zeigt im EI-Massenspektrum den Molekülionenpeak mit dem korrekten

Isotopenmuster bei $m/z = 702$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt bei $\delta = 92.2$ ppm ein breites Singulett auf (in Übereinstimmung mit den publizierten ^{31}P -NMR-Daten^[28] von **13**).

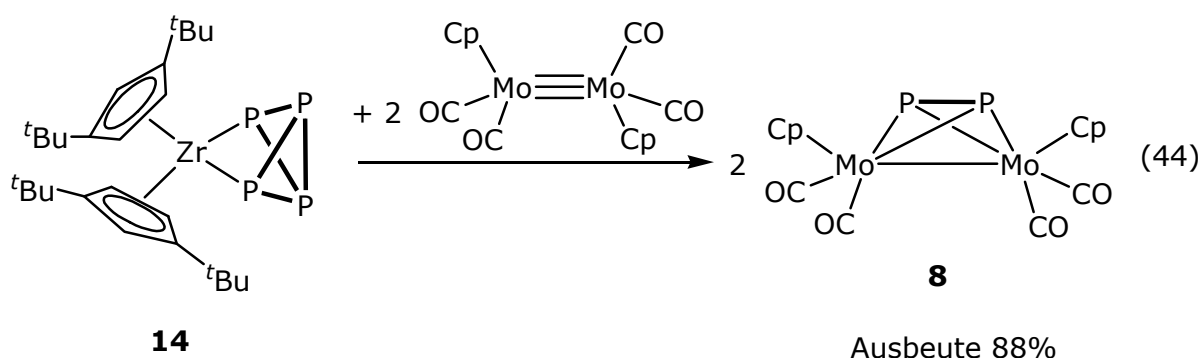
Verbindung **13** ist bereits in der Literatur bekannt. Ihre Darstellung und Charakterisierung wurde von *Scherer et al.* veröffentlicht^[28], jedoch erfolgte auch in dieser Publikation die Synthese von **13** auf einem anderem Weg. Aus der Butterflyverbindung $[\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**), deren Darstellung bereits in Kapitel 3.1 vorgestellt wurde, werden durch Thermolyse in Decalin Verbindung **13** und ein weiteres Produkt (**20**) erhalten (Gl. 43).



Dabei werden die Verbindungen **13** und **20** in einer Ausbeute von jeweils nur 25% erhalten^[28]. Im Gegensatz dazu erscheint die Darstellung von **13** durch die Übertragung der P_4 -Einheit aus **14** bei milden Bedingungen und quantitativer Umsetzung als verbesserte Synthesemethode.

3.9.5 Darstellung von $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**8**)

Eine Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in CH_2Cl_2 wird zu einer Lösung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ in CH_2Cl_2 pipettiert. Die entstandene Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf ca. 5 ml eingengt. Danach wird die konzentrierte Lösung mit CH_2Cl_2 über Al_2O_3 gewaschen und anschließend bis zur Trockene eingengt. Das Produkt $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**8**) verbleibt als rotbraunes Pulver (Gl. 44).



Der Fettdruck in Gleichung 44 hebt hervor, dass die vier Phosphoratome im Edukt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in Form von P_2 -Einheiten auf die Übergangsmetallverbindung $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ übertragen werden. Da die Edukte $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) und $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 eingesetzt werden, können aus einer P_4 -Einheit zwei Moleküle von **8** mit jeweils zwei Phosphoratomen generiert werden. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt. Laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie verläuft die Umsetzung fast quantitativ: Im ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6) der Reaktionslösung wird nur ein Signal eines Nebenprodukts von sehr geringer Intensität bei $\delta = 33.8$ ppm beobachtet, das nicht zugeordnet werden konnte. Es treten keine Signale des Edukts $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) auf. Nach einer chromatographischen Aufreinigung des Rohprodukts über einer kurzen Al_2O_3 -Säule kann **8** als analysenreine Substanz in der überragenden Ausbeute von 88% isoliert werden.

Hierbei stellt sich die Frage nach der Triebkraft dieser Reaktion und dem Verbleib des $[\text{Cp}''_2\text{Zr}]$ -Fragments. Bei den vorhergehend diskutierten Übertragungsreaktionen wird die Entstehung der stabilen Zirkonocenhalogenide $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Cp}''_2\text{ZrBr}_2]$ und $[\text{Cp}''_2\text{ZrI}_2]$ als Triebkraft der jeweiligen Reaktionen angesehen. In dieser Reaktion hingegen existieren keine Halogenatome im Edukt. Die Vermutung, dass die Umsetzung des Lösungsmittels CH_2Cl_2 mit dem Fragment $[\text{Cp}''\text{Zr}]$ zu $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ die Triebkraft der Reaktion darstellt, bestätigte sich nicht: Die gleiche Reaktion mit

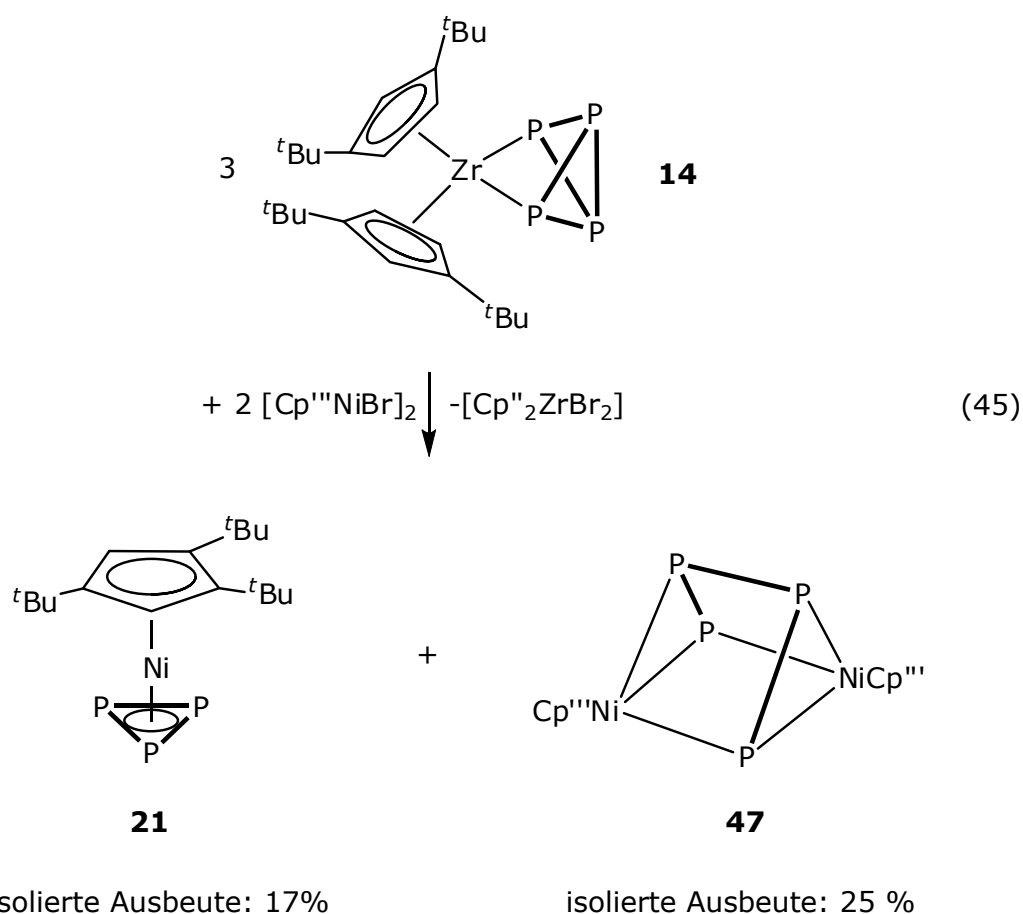
vollständiger Umsetzung der Edukte findet auch in Toluol statt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum können auch in einem sehr weiten Messbereich keine Signale außer dem Produkt **8** detektiert werden. Auch die Massenspektrometrie konnte keinen Hinweis auf mögliche Nebenprodukte geben. Es wurden Spektren sowohl der jeweiligen Reaktionslösungen (Toluol bzw. CH_2Cl_2) auch der isolierten Substanz **8** in CH_2Cl_2 und Toluol als EI- und FD-Massenspektren gemessen, die außer dem Produkt **8** keine zuordenbaren Verbindungen oder Fragmente enthalten. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung jedoch tritt eine Vielzahl von Signalen auf. Somit liegt die Vermutung nahe, dass das ungesättigte Zirkonocen $[\text{Cp}''_2\text{Zr}]$ auf mehreren Reaktionswegen wie z.B. Dimerisierung, CH-Aktivierung oder durch Reaktionen mit dem jeweiligen Lösungsmittel abreagiert. Auch die Reaktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}]$ mit dem Schutzgas N_2 unter der Bildung von $[(\text{Cp}''_2\text{Zr})_2(\mu\text{-N}_2)(\text{N}_2)_2]$ kann nicht ausgeschlossen werden. Somit stellt **8** offensichtlich ein thermodynamisches so stabiles Produkt dar, dass zu dessen Entstehen keine weitere Triebkraft notwendig ist.

Das FD-Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak von **8** mit dem entsprechenden Isotopenmuster bei $m/z = 496.1$. Weiterhin treten Fragmente auf, die durch sukzessive Abspaltung von zwei, drei und vier CO-Gruppen entstehen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann bei $\delta = -44.1$ ein Singulett beobachtet werden.

Verbindung **8** ist bereits in der Literatur bekannt. Ihre Darstellung wurde 1984 von *Scherer et al.* publiziert^[18], jedoch erfolgte auch hier die Synthese auf einem anderen Weg: Durch die Umsetzung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ mit P_4 in siedendem Toluol während acht Stunden wurden sowohl **8** in einer Ausbeute von 20% als auch das Nebenprodukt $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-P}_3)]$ in einer Ausbeute von 2% erhalten^[18]. Die relativ harten Reaktionsbedingungen scheinen sich auch hier negativ auf die Ausbeute auszuwirken. Im Gegensatz hierzu konnte durch die Übertragung einer P_2 -Einheit nach Gleichung 39 eine milde Syntheseroute mit überragender Ausbeute für die Darstellung von **8** ausgearbeitet werden.

3.9.6 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) und $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (**47**)

Ein Gemenge von $\text{NaCp}^{\text{***}}$ und $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ wird mit THF versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird $[\text{Cp}^{\text{**}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) zu der tiefroten Lösung gegeben, woraufhin sich die Mischung sofort dunkelbraun färbt. Nachdem zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des dunkelbraunen Rückstands über Al_2O_3 können die Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) und $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (**47**) in zwei unterschiedlichen Fraktionen eluiert werden (Gl. 45). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **47** wurden aus der eingeeengten und bei -28°C aufbewahrten Fraktion von **47** erhalten, aus der **47** in Form von violett-braunen Plättchen kristallisiert. Die Isolierung von **21** wurde bereits in Kapitel 3.3.1 erörtert.



Bei dieser Umsetzung reagieren drei Äquivalente $[\text{Cp}^{\text{**}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) mit zwei Äquivalenten $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiBr}]_2$. Wie der Fettdruck hervorhebt, werden die vier Phosphoratome des Edukts $[\text{Cp}^{\text{**}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ in Form eines *cyclo*-P₃-Rings und einer

P₄-Kette übertragen. Es werden selektiv die Verbindungen **21** und **47** im Verhältnis von 1:1 (laut ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung) gebildet. Im ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆) der Reaktionsmischung kann des Weiteren nur ein Signal geringer Intensität eines weiteren, nicht identifizierten Produkts bei $\delta = 282.7$ ppm detektiert werden. Signale des Edukts [Cp''₂Zr(η^2 -P₄)] (**14**) treten nicht auf. Die isolierte Ausbeute wird durch die chromatographische Aufarbeitung beträchtlich herabgesetzt. Es erstaunt die Möglichkeit der Darstellung von **21** und **47** unter diesen sehr milden Bedingungen. Wie bereits im Kapitel 3.3.1 diskutiert wurde, muss zur Darstellung von **21** aus dem Nickeldimer [Cp'''Ni(CO)]₂ (**30**) dieses 90 Minuten mit P₄ in heißem Decalin umgesetzt werden, während hier bei Raumtemperatur schon bei der Zugabe von [Cp''₂Zr(η^2 -P₄)] (**14**) zu der Lösung von [Cp'''NiBr]₂ innerhalb von Sekunden eine Reaktion zu beobachten ist. Auch die Darstellung des As-Analogons zu Verbindung **47**, nämlich das Prisman [(Cp'''Ni)₂(μ , $\eta^{3:3}$ -As₄)] (**35**), erfolgt über eine Cothermolyse von [Cp'''Ni(CO)]₂ (**30**) mit As₄ in heißem Decalin (Kap. 3.5). Somit stellt die Umsetzung der Übergangsmetallverbindung [Cp'''NiBr]₂ mit [Cp''₂Zr(η^2 -P₄)] eine neue Syntheseroute zu Nickelverbindungen dar, die vorher nur bei hohen Reaktionstemperaturen in mäßigen Ausbeuten dargestellt werden konnten.

Wie bereits in der Einleitung geschildert, kann der *cyclo*-P₅-Ring in [Cp*Fe(η^5 -P₅)] (**16**) durch Thermolyse bei drastischen Bedingungen auf Übergangsmetallfragmente übertragen werden. Bei der Cothermolyse von **16** mit [Cp''Ta(CO)₄] in heißem Decalin hingegen bleibt der aromatische P₅-Ring nicht erhalten, sondern es entsteht ein Gemisch aus verschiedenen phosphorhaltigen Verbindungen^[138]. Es werden jedoch nur bei zwei dieser Verbindungen, nämlich [(Cp''Ta)₃(P₄)(P₂)] und [(Cp''Ta)₄(P₃)₂], „nackte“ P_n-Bausteine ohne [Cp*Fe]-Fragment übertragen, wobei diese Produkte in einer Ausbeute von nur 3% bzw. 2% erhalten werden. Daher kann diese Methode kaum als Beispiel einer milden, selektiven Synthese mit hoher Ausbeute dienen.

Ein erwähnenswertes Beispiel einer Darstellung einer Verbindung mit einem *cyclo*-P₃-Ring durch Übertragung von Phosphoratomen stellt die Synthese des Molybdänkomplexes [(η^3 -P₃)Mo(N[ⁱPr]Ar)₃] dar^[139]. Dabei wird eine [P≡P]-Einheit, die durch Erhitzen aus dem Komplex [(η^2 -Mes*NPP)Nb(N[CH₂^tBu]Ar)₃] (Mes* = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂, Ar = 3,5-Me₂C₆H₃) abgespalten wird, mit [P≡Mo(N[ⁱPr]Ar)₃] abgefangen, um schließlich [(η^3 -P₃)Mo(N[ⁱPr]Ar)₃] in einer Ausbeute von 37% zu ergeben. Bei einer ähnlichen Übertragung einer [W(CO)₅(P₂)]-Einheit aus dem Komplex [W(CO)₅(Mes*NPP)Nb(N[Np]Ar)₃] auf die Platinverbindung [(C₂H₄)Pt(PPh₃)₂] entsteht die butterflyartige Verbindung [(Ph₃P)₂Pt]₂P₂W(CO)₅^[16]. Allerdings wird hierbei keine „nackte“-P₂-Einheit, sondern das [W(CO)₅]-Addukt übertragen. Die Übertragungen

ausgehend von **14** stellen allerdings aufgrund der Möglichkeit, unterschiedlich große P_n-Bausteine zu übertragen, eine variabelere Synthesemethode dar.

Verbindung **21** wurde bereits im Kapitel 3.3.1 charakterisiert. Verbindung **47** zeigt im FD-Massenspektrum den Molekülionenpeak bei $m/z = 706.2$. Ein weiterer Peak, der durch die Abspaltung von zwei Phosphoratomen aus **47** entsteht, kann bei $m/z = 644.3$ beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt bei $\delta = 68.2$ ppm ein scharfes Singulett auf. In der analogen Verbindung $[(\text{Cp}^4\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (Cp^4 = Tetrakispropylcyclopentadienyl) wird ebenfalls ein scharfes Singulett beobachtet, was auf einen dynamischen Prozess in Lösung zurückgeführt wird^[104]: Es findet in Lösung eine P-P-Bindungsknüpfung statt, so dass ein planares *cyclo*-P₄-Mitteldeck als Intermediat entsteht. Dadurch werden alle Phosphoratome auf der NMR-Zeitskala äquivalent. Durch die Spaltung einer P-P-Bindung wird die Ausgangsverbindung $[(\text{Cp}^4\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ wieder erhalten. Dieser Prozess kann zwar verlangsamt, aber nicht vollständig verhindert werden: Noch bei -100°C wird ein breites Singulett detektiert.

47 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von violett-braunen Plättchen, die sich sehr gut in den gängigen organischen Solventien lösen. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 39 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 46 bzw. 47 entnommen werden.

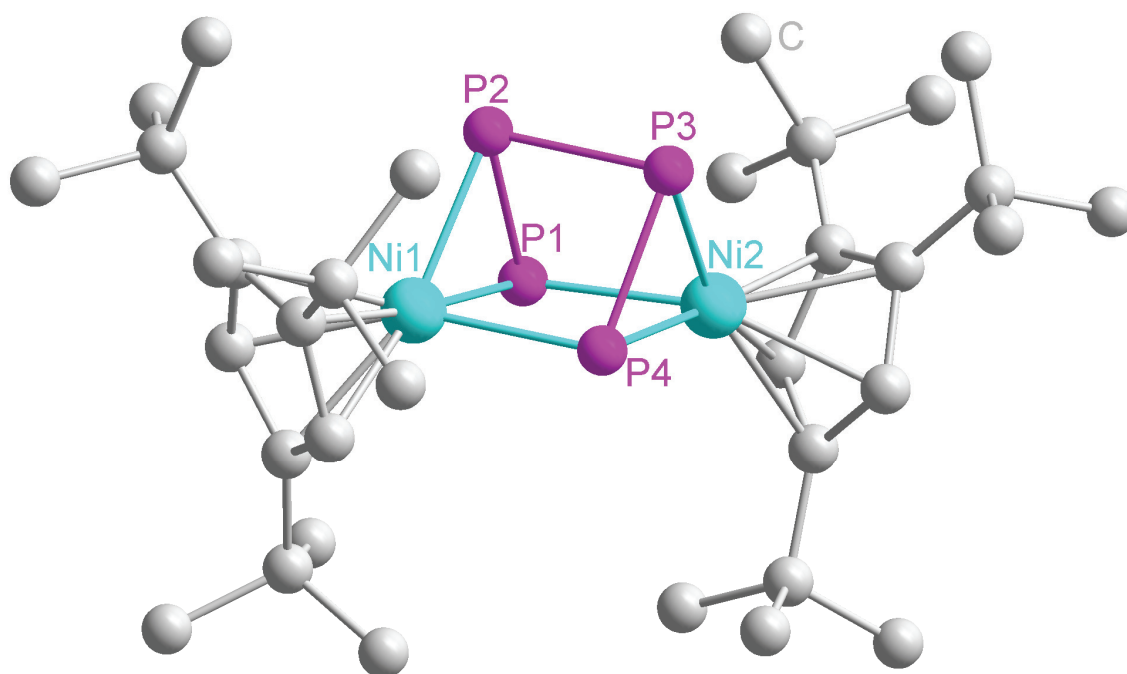


Abb. 39: Molekülstruktur von **47** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 46: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **47**

Ni1–P1	2.2387(7)	Ni2–P4	2.2399(7)
Ni1–P2	2.2472(6)	P1–P2	2.1648(9)
Ni1–P4	2.2281(7)	P2–P3	2.2306(9)
Ni2–P1	2.2282(7)	P3–P4	2.1678(7)
Ni2–P3	2.2416(7)	P1–P4	2.6184(0)

Tabelle 47: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **47**

P2–Ni1–P4	82.95(2)	Ni1–P2–P1	60.95(2)
P1–Ni1–P2	57.71(2)	Ni1–P2–P3	94.39(3)
Ni1–P1–Ni2	108.05(3)	Ni2–P3–P2	94.75(3)
P1–Ni2–P3	82.65(2)	Ni2–P3–P4	61.03(2)
P1–Ni2–P4	71.75(2)	Ni1–P4–Ni2	108.02(3)
P3–Ni2–P4	57.86(2)	Ni1–P4–P3	96.71(3)
Ni1–P1–P2	61.34(2)	Ni2–P4–P3	61.11(2)
P1–Ni1–P4	71.77(2)	P1–P2–P3	84.35(3)
Ni2–P1–P2	97.01(3)	P2–P3–P4	84.72(3)

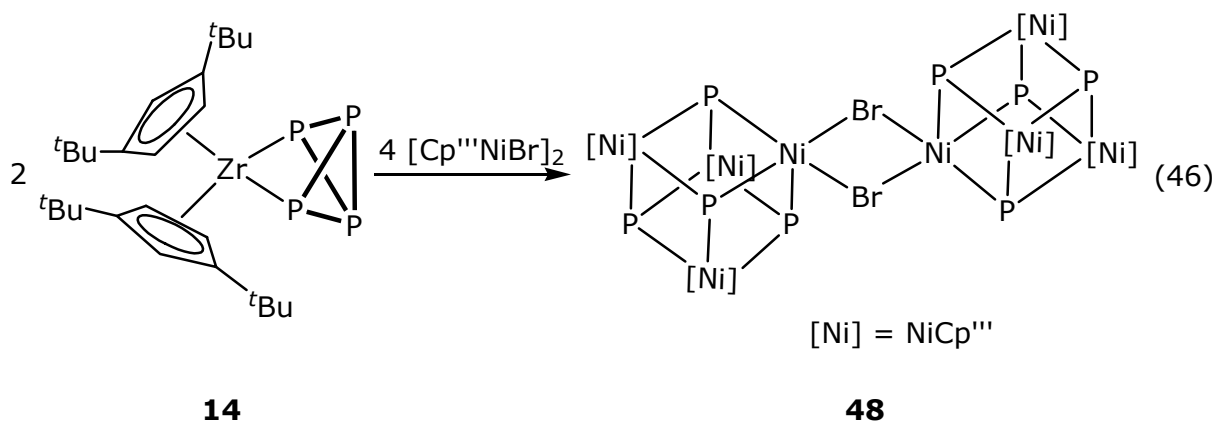
Verbindung **47** stellt das Phosphoranalogen zu Verbindung **35** dar. Entsprechend dem Muster der As-As-Bindungen in **35** ist hier die Bindung P2–P3 mit 2.2306(9) Å gegenüber den anderen beiden P–P-Bindungen P1–P2 (2.1648(9) Å) und P3–P4 2.1678(7) Å) deutlich verlängert. Wie die Ni-As-Bindungslängen in **35** stellen sich die Ni–P-Bindungslängen in **47** ebenfalls recht einheitlich dar. So beträgt die kürzeste Ni–P-Bindung Ni1–P4 2.2281(7) Å, die längste zwischen Ni1 und P2 2.2472(6) Å. Im Unterschied zu **35** jedoch beträgt der Torsionswinkel zwischen den Atomen Ni1–P1–Ni2–P4 mit 5.0(1)° deutlich weniger als der entsprechende Winkel in **35** (13.3(1)°). Wie die entsprechenden Winkel der Dreiecksflächen in **35** erweisen sich die Winkel Ni1–P2–P1 und Ni2–P3–P4 mit 60.95(2)° bzw. 61.03(2)° als fast identisch, so dass sich in **47** insgesamt eine noch regelmäßigere Geometrie als in **35** ergibt.

Die Photolyse von $[\text{Cp}^4\text{Ni}(\text{CO})]_2$ mit P_4 ergibt das Prisman $[(\text{Cp}^4\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ ($\text{Cp}^4 = \text{C}_5\text{H}(\text{Pr})_4$). Jedoch wurden zu dieser Verbindung keine röntgenographischen Daten veröffentlicht^[104]. Zwei ähnliche Prismane konnten von *Driess et al.* durch die Umsetzung von β -Diketiminatnickel(I)komplexen mit P_4 erhalten werden^[140]. Diese besitzen das gleiche $[\text{Ni}_2\text{P}_4]$ -Grundgerüst. Allerdings weisen die Nickelatome keine η^5 -Koordination zu einem Cp-Ring auf, sondern sind Bestandteil einer β -Diketiminato-Nickel-Untereinheit. Die P–P-Bindungslängen in diesem Molekül zeigen

sich mit 2.186(1) Å, 2.183(2) Å und 2.186(1) Å als fast identisch und liegen in einem Bereich zwischen der maximalen und minimalen P-P-Bindungslänge in **47**. Die Ni-P-Abstände befinden sich mit Werten zwischen 2.195(1) Å und 2.239(1) Å ebenfalls im gleichen Bereich wie in **47**, nur eine Ni-P-Bindungslänge ist mit 2.339(1) Å deutlich verlängert. Ein ähnliches Prisma, das ebenfalls aus einem $[\text{Ni}_2\text{P}_4]$ -Grundgerüst besteht, konnte im eigenen Arbeitskreis durch Bestrahlen bzw. Thermolyse in THF des P_n -Ligandkomplexes $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3\{\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})\}]$ dargestellt werden^[141]. Allerdings tragen in diesem Molekül die beiden Nickelatome jeweils einen Cp^* -Substituenten; weiterhin koordinieren zwei der vier Phosphoratome an jeweils ein $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragment. Diese Unterschiede wirken sich jedoch kaum auf die Ni-P- und P-P-Bindungslängen aus: Sowohl in $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_4)\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_3\{\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})\}]$ als auch in **47** weichen die entsprechenden Abstände nur geringfügig voneinander ab.

3.9.7 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P})_4]_2$ (**48**)

Eine Lösung von NaCp''' in THF wird zu einer Suspension von $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ in THF gegeben. Nachdem die rote Lösung des entstandenen $[\text{Cp}'''\text{NiBr}]_2$ zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird eine Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) in THF zugegeben. Es findet sofort ein Farbumschlag nach dunkelbraun statt. Die Lösung wird weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Pentan aufgenommen und anschließend über Kieselgur filtriert. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisiert $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P})_4]_2$ (**48**) als schwarzbraune Prismen bei -28°C in der Tiefkühltruhe (Gl. 46). Cubandimere dieser Art sind nicht in der Literatur bekannt.



Ausbeute 33%

Im Unterschied zum vorhergehenden Kapitel 3.9.6 werden hier die Edukte in veränderter Stöchiometrie eingesetzt. So werden zwei Äquivalente $[\text{Cp}'''\text{NiBr}]_2$ für ein Äquivalent $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) verwendet. Da **14** hier im Gegensatz zur vorhergehenden Reaktion im Unterschuss eingesetzt wird, wird offensichtlich die Bildung eines weniger phosphorreichen Produktes (im Verhältnis zu Nickel) bevorzugt. Der Fettdruck in Gleichung 46 hebt hervor, dass die Phosphoratome des Edukts **14** als acht P_1 -Einheiten übertragen werden. Da $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) jedoch nur vier Phosphoratome enthält, werden zwei Äquivalente von **14** sowie vier Äquivalente von $[\text{Cp}'''\text{NiBr}]_2$ für die Darstellung von **48** benötigt. **48** kann in einer Ausbeute von 33% (bezogen auf $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$) isoliert werden. Im Edukt $[\text{Cp}'''\text{NiBr}]_2$ tragen die beiden Nickelatome jeweils einen Cp''' -Ring, während in **48** die beiden Nickelatome der $[\text{Ni}_2\text{Br}_2]$ -Brücke keine Cp''' -Substituenten tragen. Stattdessen binden sie an jeweils drei Phosphoratome. Die Herkunft der Cp''' -freien Nickelatome in **48** ist nicht geklärt. Sie können entweder aus $[\text{Cp}'''\text{NiBr}]_2$ oder aus nicht reagierten $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ stammen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung können keine Signale des Edukts $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) beobachtet werden, es treten lediglich bei $\delta = 282.6$ und -3.9 ppm zwei Signale sehr geringer Intensität von Nebenprodukten auf. So erfolgt auch in diesem Fall die Übertragung selektiv und bei milden Bedingungen (Raumtemperatur).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 25°C) von **48** tritt bei $\delta = 169.3$ ppm ein breites Singulett auf. Weiterhin kann bei $\delta = 113.6$ ppm ein kaum aufgelöstes Quartett beobachtet werden. Um eine mögliche Dynamik in Lösung zu untersuchen, wurden ^{31}P -NMR-Spektren von **48** in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen (0°C , -20°C , -40°C , -60°C und -80°C) aufgenommen (Abb. 40).

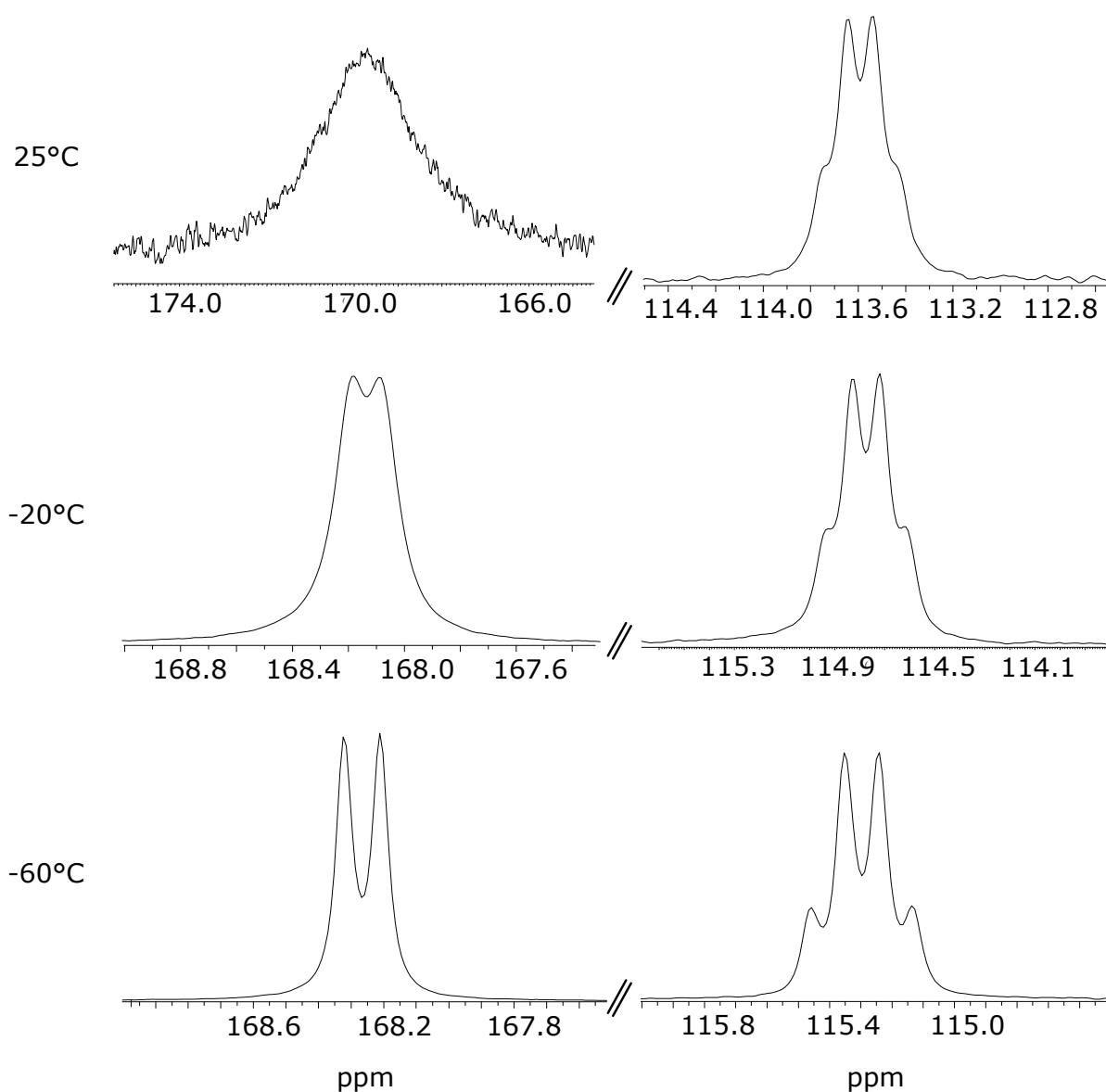


Abb. 40: ^{31}P -NMR-Spektren von **48** in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen

Wie aus den Spektren ersichtlich ist, wird das breite Signal bei $\delta = 169.3$ ppm mit sinkender Temperatur immer besser aufgelöst und erscheint bei -60°C schließlich als Duplett. Auch das breite Quartett bei $\delta = 113.6$ ppm wird bei tiefen Temperaturen deutlich besser aufgelöst. Die Signale der Spektren bei 0°C und -40°C bzw. -80°C entsprechen weitestgehend dem Aufspaltungsmuster bei -20°C bzw. -60°C . Das auftretende Aufspaltungsmuster kann durch die Existenz eines AX_3 -Spinsystems erklärt werden (siehe Abb. 41):

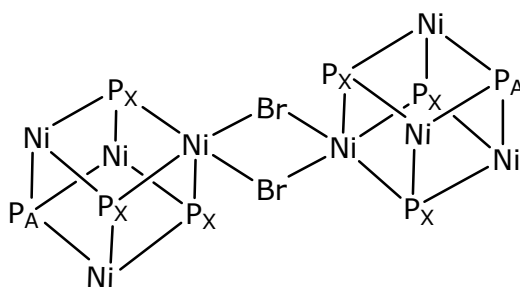


Abb. 41: Cuban-Grundgerüst von **48** mit Kennzeichnung der unterschiedlichen Phosphoratome

Die drei Phosphoratome P_X koppeln mit P_A und ergeben das Duplett bei $\delta = 168.3$ ppm mit einer 2J -Kopplungskonstante von 18.3 Hz. Die Kopplung von P_A mit den drei P_X -Atomen resultiert in dem auftretenden Quartett bei $\delta = 115.3$ ppm. Da bei Raumtemperatur im ^{31}P -NMR-Spektrum breite Signale auftreten, liegt die Vermutung nahe, dass in Lösung nicht das starre dimere Cubangerüst wie im Kristall vorliegt, sondern dynamische Prozesse ablaufen. Möglicherweise findet in Lösung eine Dissoziation von **48** in zwei Fragmente von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_3(\text{NiBr})(\mu_3\text{-P})_4]$ statt mit anschließender Wieder-Dimerisierung. Erst bei tieferen Temperaturen kann dieser Prozess soweit verlangsamt werden, dass das dimere Cubangerüst wie in der Kristallstruktur beobachtet vorliegt. Diese Vermutung wird auch durch massenspektrometrische Untersuchungen gestützt.

Verbindung **48** zeigt im FD-Massenspektrum bei $m/z = 1138.1$ einen Peak, der genau der Hälfte des zu erwartenden Molekülionenpeaks entspricht. Bei $m/z = 708.6$ kann ein weiteres Fragment beobachtet werden, das durch Abspaltung eines $[\text{NiCp}'''\text{NiBr}]$ -Fragments aus dem ersten Fragment hervorgeht.

48 kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* in Form von schwarzbraunen Prismen, die sich in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 sehr gut lösen. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 42 wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 48 bzw. 49 entnommen werden.

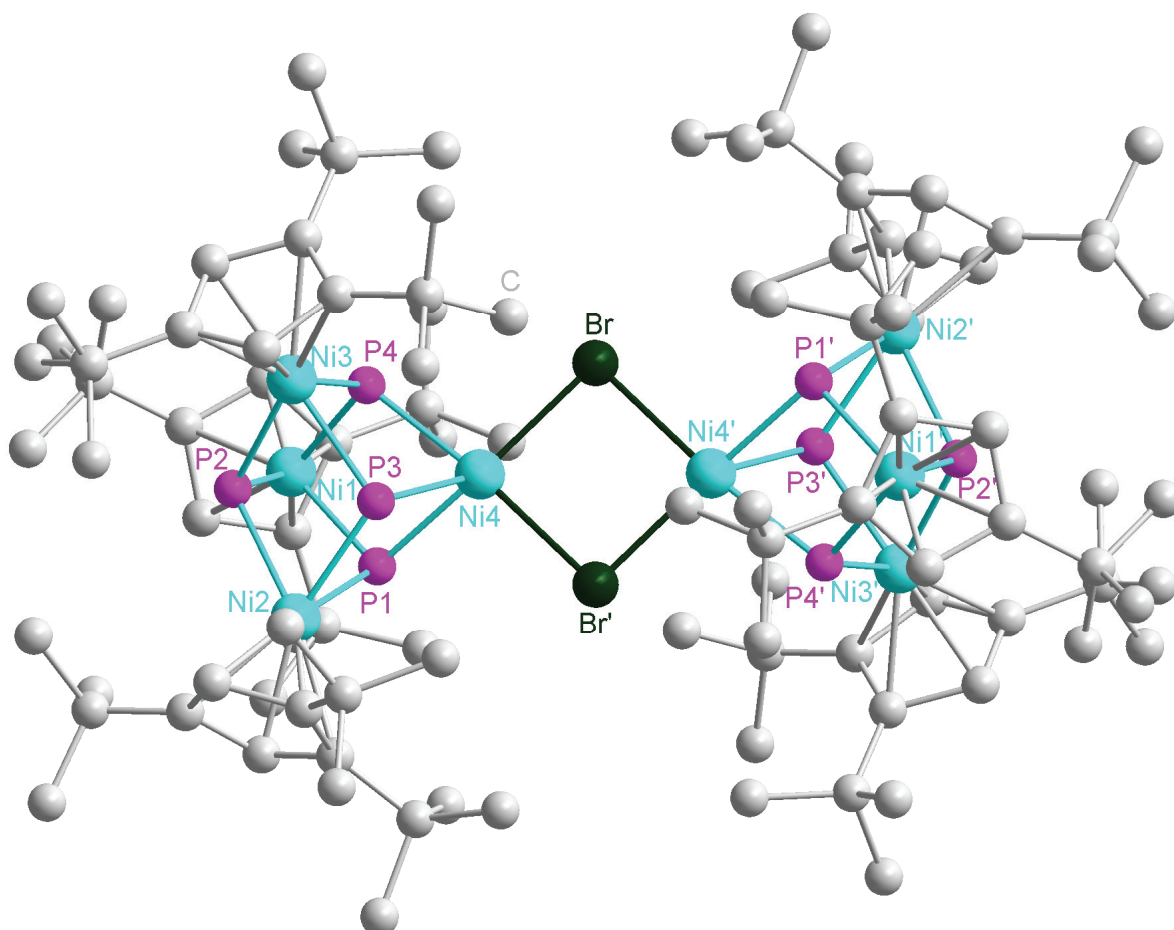


Abb. 42: Molekülstruktur von **48** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 48: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für **48**

Br-Ni4	2.4134(4)	Ni2-P3	2.2045(6)
Br'-Ni4	2.4463(4)	Ni3-P2	2.2503(6)
Ni1-P1	2.2100(6)	Ni3-P3	2.2014(6)
Ni1-P2	2.2422(6)	Ni3-P4	2.2187(6)
Ni1-P4	2.2187(6)	Ni4-P1	2.2068(6)
Ni2-P1	2.2145(6)	Ni4-P3	2.1993(6)
Ni2-P2	2.2676(6)	Ni4-P4	2.2085(7)

Tabelle 49: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für **48**

Ni4-Br-Ni4'	89.93(1)	Ni1-P1-Ni2	107.43(2)
Br-Ni4-Br'	90.07(1)	Ni1-P1-Ni4	101.64(2)
P1-Ni1-P4	75.26(2)	Ni2-P1-Ni4	107.65(2)
P2-Ni1-P4	70.82(2)	Ni1-P2-Ni2	104.52(2)

P1-Ni2-P2	70.66(2)	Ni1-P2-Ni3	107.12(3)
P1-Ni2-P3	70.19(2)	Ni2-P2-Ni3	104.75(2)
P2-Ni2-P3	70.10(2)	Ni2-P3-Ni3	108.61(3)
P2-Ni3-P3	70.48(2)	Ni2-P3-Ni4	108.27(2)
P3-Ni3-P4	75.08(2)	Ni3-P3-Ni4	101.69(3)
P1-Ni1-P2	71.22(2)	Ni1-P4-Ni3	109.07(3)

Die Struktur von **48** besteht aus einem zentrosymmetrischen Cuban-Dimer, in dem die beiden Cubaneinheiten über einen $[\text{Ni}_2\text{Br}_2]$ -Vierring verbrückt sind. In der Mitte dieses $[\text{Ni}_2\text{Br}_2]$ -Vierrings befindet sich das Inversionszentrum. Ein Vierring dieser Art tritt auch im Edukt $[\text{Cp}'''\text{NiBr}]_2$ auf. Die Cubane bestehen jeweils aus vier Phosphoratomen und drei $[\text{Cp}'''\text{Ni}]$ -Fragmenten und einem Nickelatom der Ni-Br-Brücke. Aufgrund des sehr hohen sterischen Anspruches von sechs Cp''' -Ringen und der nahen räumlichen Anordnung der Cubane sind die beiden Cubangrundgerüste stark verzerrt. In Abbildung 43 wird das dimere Cuban-Grundgerüst ohne die Cp''' -Ringe gezeigt.

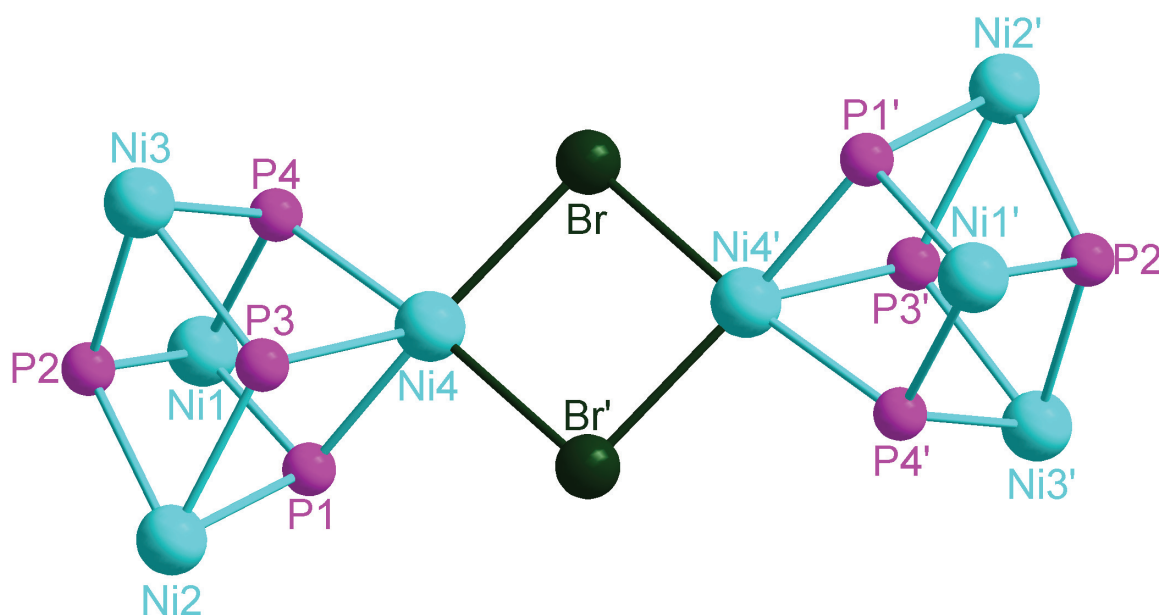


Abb. 43: Grundgerüst von **48**

Die Ni-P-Abstände variieren zwischen 2.1993(6) Å (Ni4-P3) und 2.2676(6) Å (Ni2-P2). Bei den Bindungswinkeln im Ni-P-Grundgerüst können wie in den anderen bereits diskutierten Cubanen **23** oder **29** zwei Gruppen von Winkeln beobachtet werden. Während die P-Ni-P-Winkel alle deutlich unter 80° liegen, betragen die Ni-P-Ni-Winkel alle teils deutlich mehr als 100°. Jedoch bewegen sich anders als in **23** oder **29** die Winkel in einem größeren Bereich. Auch die Ni-P-Abstände variieren in

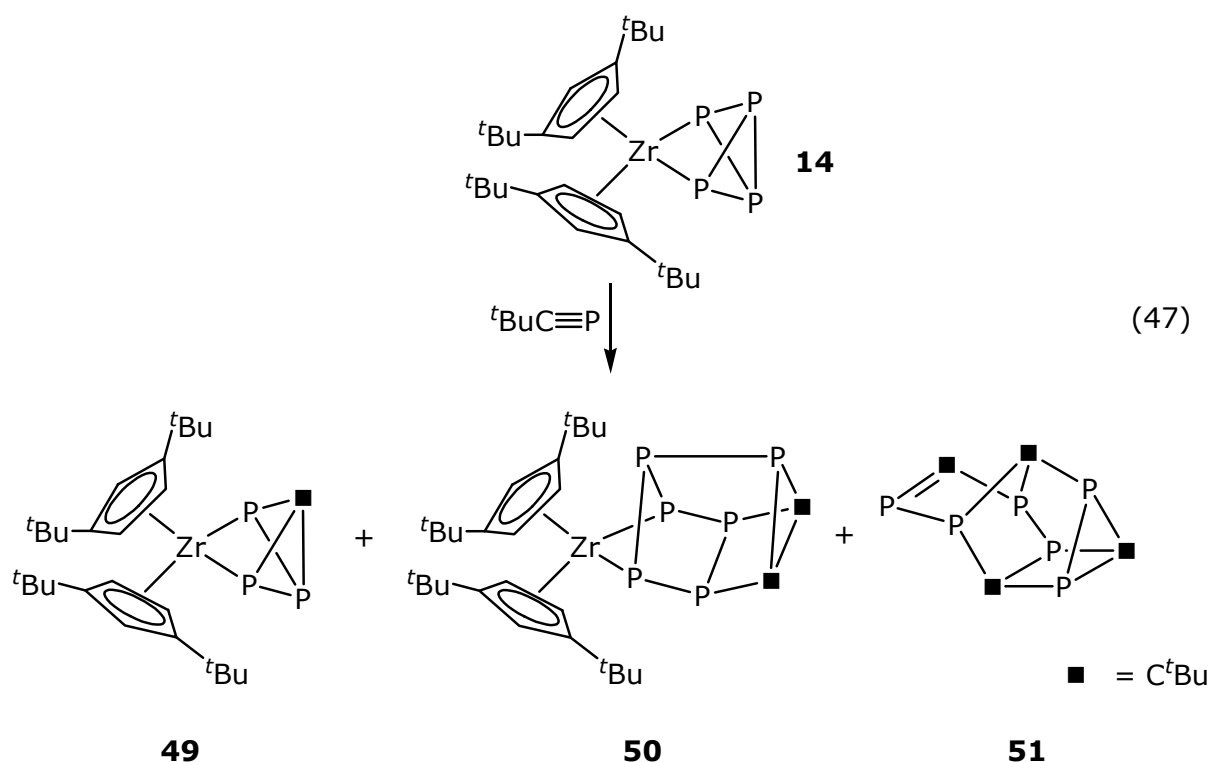
48 über einen größeren Bereich als in den monomeren Cubanen $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**29**) oder $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**23**). Dies dürfte zum einen am grundsätzlich erhöhten sterischen Anspruch der Cp''' -Substituenten liegen, zum anderen auch an der dimeren Anordnung, aus der eine verstärkte Verzerrung resultiert.

Die Umsetzung von $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$ mit $[\text{PPh}_3\text{Me}]\text{Br}$ führt zu dem zweikernigen Nickelkomplex $[\text{PPh}_3\text{Me}]_2[\{\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\mu\text{-Br})_2]$, in dem ebenfalls ein $[\text{Ni}_2\text{Br}_2]$ -Vierring vorliegt. Bei Verwendung von $[\text{PPh}_3\text{Me}]\text{I}$ kann die isostrukturelle Iodverbindung erhalten werden^[142]. Da diese Verbindungen jedoch nur durch Elementaranalysen charakterisiert wurden, kann kein Vergleich der Bindungslängen erfolgen.

Eine Übertragung von P_1 -Einheiten wurde in der Literatur auch von *O. J. Scherer* beschrieben. Bei der Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**16**) mit $[\text{Cp}^R\text{Co}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Bu}}, \text{Cp}''$) in siedendem Decalin werden neben einer Reihe von anderen Produkten die beiden Cubane $[\{\text{Cp}^{\text{Bu}}\text{Co}(\mu_3\text{-P})\}_4]$ bzw. $[\{\text{Cp}''\text{Co}(\mu_3\text{-P})\}_4]$ erhalten^[84]. Da hier jedoch unter drastischen Reaktionsbedingungen ein Gemisch entsteht, kann nicht wie bei der Darstellung von **48** von einer milden und selektiven Synthese gesprochen werden.

3.9.8 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{C}^t\text{Bu})]$ (**49**), $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$ (**50**) und $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$ (**51**)

$[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) und *tert*-Butylphosphaalkin werden in siedendem Toluol mehrere Tage miteinander umgesetzt, wobei an fünf Tagen jeweils noch eine zusätzliche Portion *tert*-Butylphosphaalkin zu der Mischung gegeben wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach zwei Tagen im Kühlschrank bei $+4^\circ\text{C}$ können in mäßiger Ausbeute braune Blöcke von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$ (**50**) mit zwei Molekülen CH_2Cl_2 isoliert werden. Alternativ können Kristalle von **50** nach dem gleichen Verfahren unter Verwendung von Et_2O erhalten werden. Leider konnte $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{C}^t\text{Bu})]$ (**49**) nicht als analytisch reine Verbindung isoliert werden. Durch eine Säulenchromatographie über SiO_2 kann **49** vollständig von **50** getrennt werden, was jedoch zu einer Verringerung der Ausbeute führt. Durch die Chromatographie kann **49** angereichert werden, dennoch enthält diese Fraktion Verunreinigungen von **51**, das als gelbe Plättchen aus der Lösung kristallisiert (Gl. 47). Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 59, Kap. 7.1) beträgt das Verhältnis der Verbindungen **49:50:51** ca. 1.1:0.3:1. Weiterhin treten noch Nebenprodukte auf.



Die rötliche Verbindung Bis(di-tert-butylcyclopentadienyl)-1,2,4-triphenylphosphabicyclo[1.1.0]butan-2,4-diylzirconium **49** konnte jedoch über ^{31}P -NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **49** zeigt ein A_2X -Spinsystem mit einem Duplett bei $\delta = 179.7$ ppm und einem Triplet bei $\delta = -236.5$ ppm im integralen Verhältnis von 2:1 (Abb. 44).

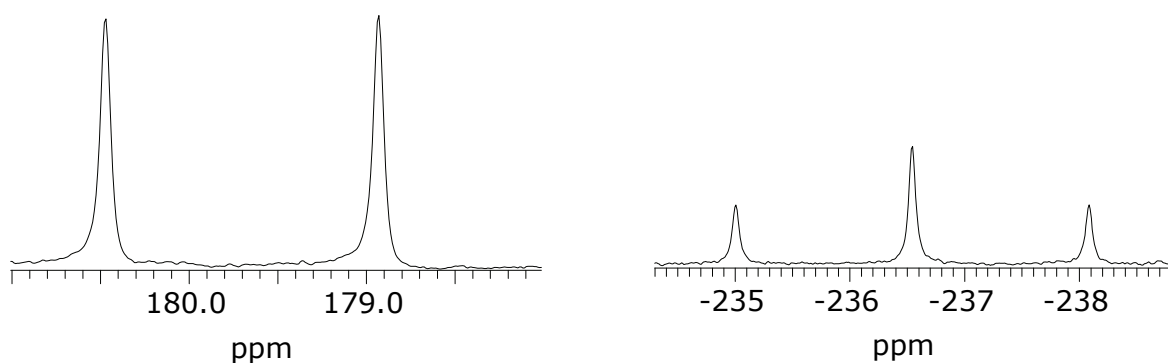


Abb. 44: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **49** in C_6D_6

Beide Signale zeigen eine $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplung von 185 Hz. Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten von **49** erweisen sich als sehr ähnlich sowohl zu denen von **14** (A_2X_2 -Spinsystem mit zwei Triplets bei $\delta = 173.7$ und -205.1 ppm mit einer $^1J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstante von 203 Hz^[34, 35]) als auch zu den Daten der

vergleichbaren Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{P}_2(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$ (Singulett bei $\delta = -247$ ppm)^[143, 144]. Im Rückschluss kann davon ausgegangen werden, dass das Isomer A der Struktur von **49** entspricht (Abb. 45).

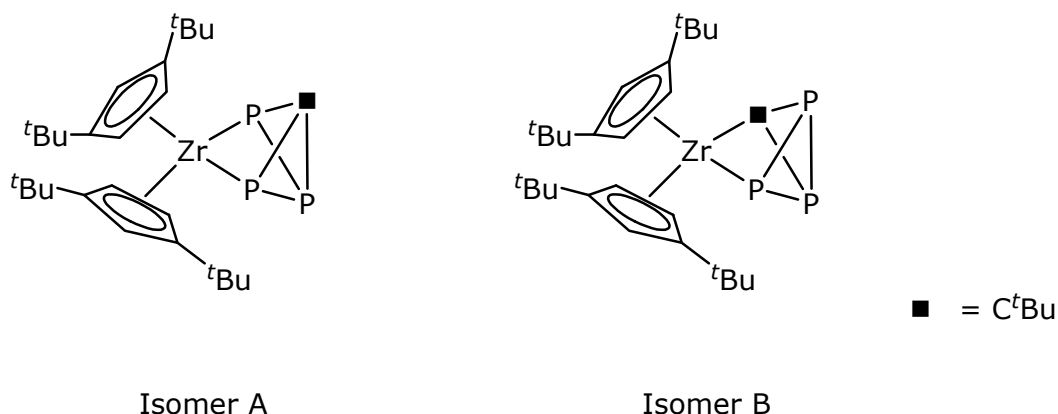
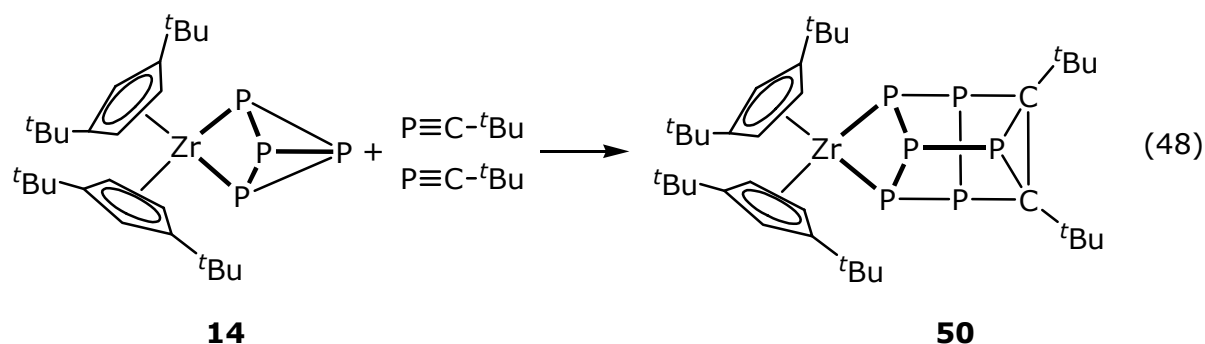


Abb. 45: Mögliche Isomere von **49**

Weiterhin tritt im FD-Massenspektrum der Molekülionenpeak von **49** mit dem korrekten Isotopenmuster für die Summenformel $\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{P}_3\text{Zr}$ bei $m/z = 606$ auf. Der Darstellungsmechanismus für **49** ist nicht geklärt; es ist jedoch wahrscheinlich, dass **14** eine P_2 -Einheit eliminiert und der so gebildete ungesättigte Zirkonkomplex mit $^t\text{BuCP}$ reagiert. Die eliminierten P_2 -Einheiten können ebenfalls mit $^t\text{BuCP}$ reagieren, um Kohlenstoff-Phosphor-Käfige wie z.B. **51** zu bilden. Übergangsmetallkomplexe mit einem Triphosphabicyclo[1.1.0]butanliganden wie in **49** sind in der Literatur nicht bekannt, allerdings wurde von einigen unkoordinierten Triphosphabicyclo[1.1.0]butanen mit organischen Substituenten vom Typ $\text{RP}_3\text{CR}'_2$ ($\text{R} = ^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)$; $\text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}$) berichtet^[145-149].

Verbindung **50** kann als Additionsprodukt aus zwei Molekülen $^t\text{BuCP}$ und dem Edukt **14** angesehen werden (Gl. 48).



Das ^1H -NMR-Spektrum von **50** zeigt vier Signale für die CH-Protonen der Cp''-Ringe und drei Signale für die *tert*-Butylgruppen. Ein auffälliges Merkmal des ^1H -NMR-Spektrums ist die Tatsache, dass die Signale der CH-Protonen der Cp''-Ringe einen extremen Unterschied in ihrer chemischen Verschiebung zeigen. Die Peaks des einen Cp''-Rings erscheinen bei $\delta = 5.50$ und 7.29 ppm und die Peaks des anderen Cp''-Rings bei $\delta = 5.32$ und 7.95 ppm (die Zuordnung der einzelnen Signale wurde auf der Grundlage von zweidimensionalen HSQC- und HMQC-Spektren getroffen). Es ist anzunehmen, dass dieses Verhalten aus der Tatsache resultiert, dass die Cp''-Ringe nicht frei rotieren können, da in diesem Fall das Signal bei einer gemittelten chemischen Verschiebung auftreten würde. Ein ähnlicher Prozess, der zu Nicht-Äquivalenz der Protonen am Cp-Ring führt, wurde sowohl in $[\{\eta^5\text{-P}_2(\text{C}^t\text{Bu})_3\}\text{CpZrCl}_2]$ als auch in $[\{\eta^5\text{-P}_3(\text{C}^t\text{Bu})_2\}\text{CpZrCl}_2]$ beobachtet^[150]. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **50** zeigt ein Spektrum höherer Ordnung, das von Dr. U. Vogel mit dem Programm WINDAISI^[79] als AA'MM'XY-Spinsystem simuliert wurde (Abb. 47). Die Zuordnung der Phosphoratome erfolgte laut Abbildung 46.

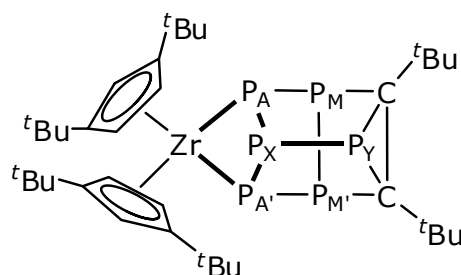


Abb. 46: Zuordnung der Phosphoratome in **50**

Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten, die aus der Simulation erhalten wurden, sind in Tabelle 50 abgebildet. Die Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich für Kohlenstoff-Phosphor-Käfigverbindungen. Es wurden nur Kopplungskonstanten ≥ 4 Hz berücksichtigt.

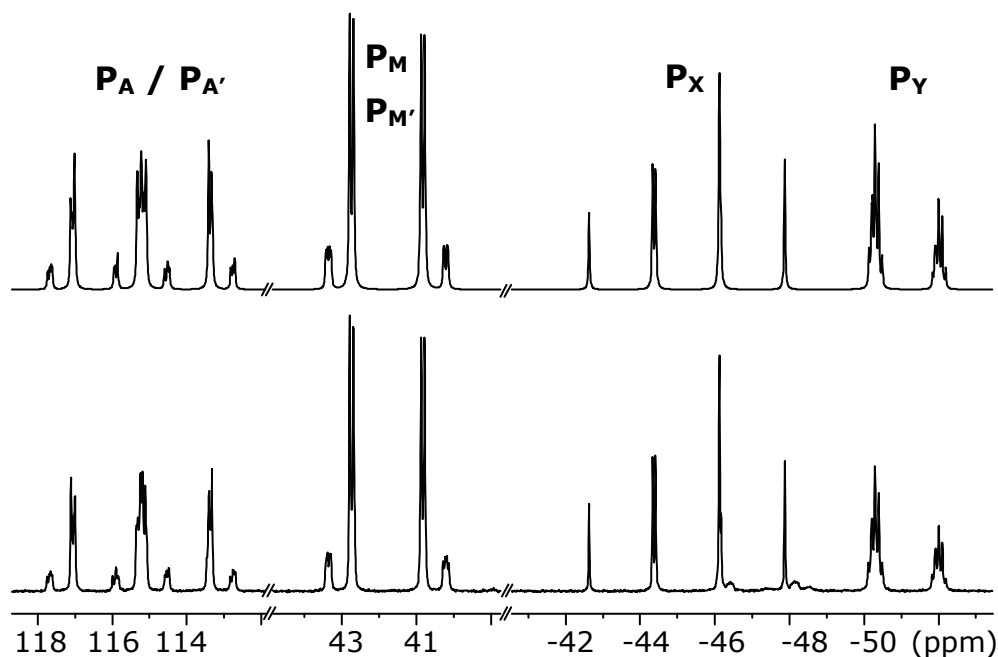


Abb. 47: Simuliertes (oben) und experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **50**

Tabelle 50: Aus der Simulation erhaltene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **50**

Kern	δ (ppm)	Kopplungskonstanten [Hz]
$\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{A}'$	115.2	$4.8 [^2J(\text{A}, \text{A}')] , -352.8 [^1J(\text{A}, \text{M})] , 40.8 [^2J(\text{A}, \text{M}')] , -293.9 [^1J(\text{A}, \text{X})] , 20.8 [^2J(\text{A}, \text{Y})]$
$\text{P}_\text{M}, \text{P}_\text{M}'$	41.8	$-103.0 [^1J(\text{M}, \text{M}')] , 15.9 [^2J(\text{M}, \text{Y})]$
P_X	-45.4	$-276.1 [^1J(\text{X}, \text{Y})]$
P_Y	-51.0	

50 kristallisiert aus Et_2O in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als braune Blöcke, die gut in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie Hexan oder Toluol löslich sind. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 48 wiedergegeben, die Bindungslängen und Bindungswinkel können den Tabellen 51 bzw. 52 entnommen werden.

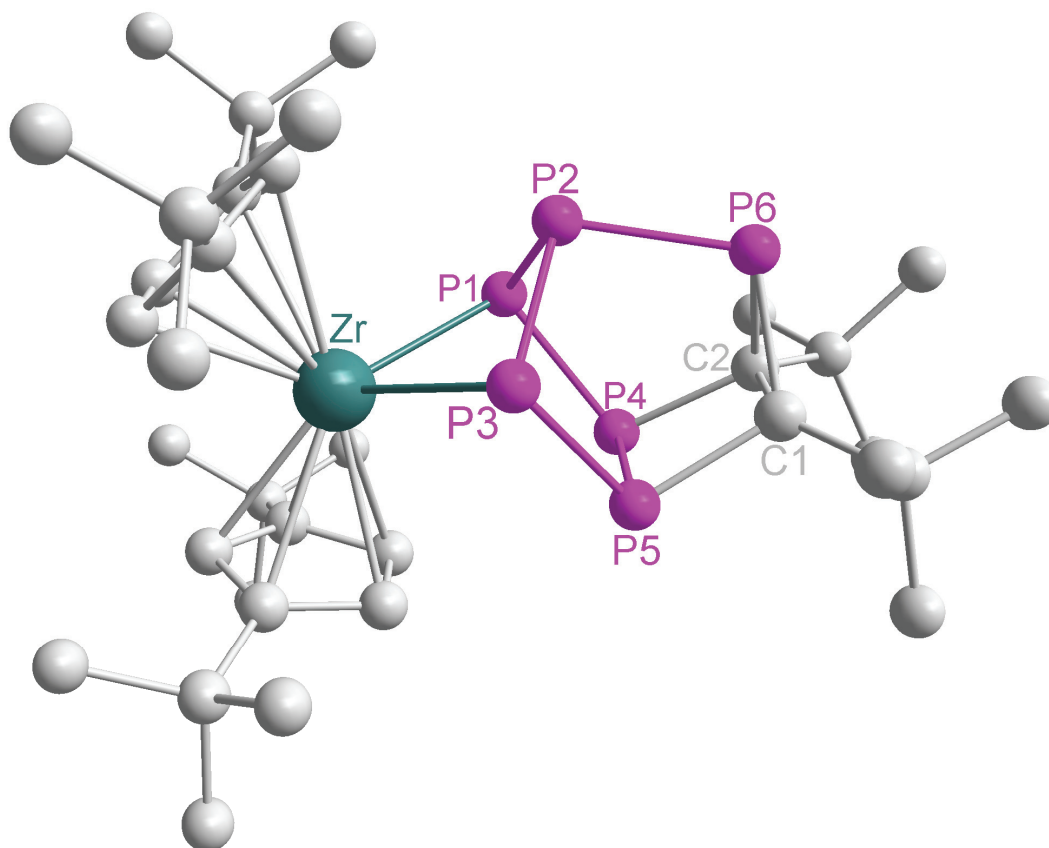


Abb. 48: Molekülstruktur von **50** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tabelle 51: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für **50**

Zr-P1	2.686(2)	P4-C2	1.871(6)
Zr-P3	2.687(2)	P4-P5	2.227(2)
P1-P4	2.185(2)	P5-C1	1.875(5)
P1-P2	2.218(2)	P6-C1	1.862(6)
P2-P6	2.216(2)	P6-C2	1.877(6)
P2-P3	2.218(2)	C1-C2	1.567(8)
P3-P5	2.184(2)		

Tabelle 52: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für **50**

P1-Zr-P3	77.82(5)	C1-P5-P3	103.2(2)
P4-P1-P2	95.48(8)	C1-P5-P4	79.12(18)
P4-P1-Zr	97.38(6)	P3-P5-P4	105.66(8)
P2-P1-Zr	81.00(6)	C1-P6-C2	49.5(2)
P6-P2-P1	98.58(8)	C1-P6-P2	105.95(18)

P6-P2-P3	97.90(8)	C2-P6-P2	105.24(18)
P1-P2-P3	99.08(8)	C2-C1-P6	65.7(3)
P5-P3-P2	95.14(8)	C2-C1-P5	101.0(3)
P5-P3-Zr	96.87(7)	P6-C1-P5	113.5(3)
P2-P3-Zr	80.97(6)	C1-C2-P4	99.3(3)
C2-P4-P1	102.28(19)	C1-C2-P6	64.7(3)
C2-P4-P5	80.56(18)	P4-C2-P6	113.9(3)
P1-P4-P5	104.80(8)		

Das zentrale Motiv von **50** stellt ein $[\text{ZrP}_6\text{C}_2]$ -Kern mit einem cuneanartigen Motiv dar. Diese Anordnung wird oft in Polyphosphorverbindungen angetroffen, zum Beispiel im Hittorf'schen Phosphorallotrop. Weiterhin wurde die Cuneanstruktur als Minimumstruktur eines hypothetischen P_8 -Moleküls berechnet^[151-153]. In **50** wird der Cuneankern von sechs Phosphoratomen und zwei Kohlenstoffatomen und dem $[\text{Cp}''_2\text{Zr}]$ -Fragment gebildet, das in eine der P-P-Bindungen insertiert. Die Photolyse von $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2]$ mit P_4 und $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ergibt ein ähnliches Gerüst mit einem P_8 -Kern, in dem zwei P-P-Bindungen durch verbrückende $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})]$ -Fragmente geöffnet werden^[58]. Ein weiterer P_8 -Kern, der aus vier umschlagförmigen P_5 -Ringen mit gemeinsamen Kanten besteht, kann aus der Reaktion von 1,2-Diphosphenobenzol mit $n\text{-BuLi}$ und anschließender Umsetzung mit PCl_3 erhalten werden^[154]. Im zentralen Kern von **50** treten keine speziellen Merkmale auf. Alle Bindungslängen liegen im jeweils gewöhnlichen Bereich für P-P, C-P und C-C-Einfachbindungen. Die P-P-Bindungslängen variieren zwischen 2.181(2) Å und 2.225(3) Å und liegen im gleichen Bereich wie die P-P-Bindungslängen im P_8 -Kern von $[(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{P}_8]$ ^[154] oder in der tricyclischen Verbindung $[(1,2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{P}_6\{\text{W}(\text{CO})_5\}_4]$ ^[155]. Die Cp'' -Liganden um das Zirkonatom befinden sich in einer antiparallelen Anordnung und zeigen in verschiedene Richtungen. Dies könnte die extremen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der CH-Protonen an den Cp'' -Ringen erklären. Die CH-Gruppe des oberen Rings zeigt in Richtung des P_6C_2 -Käfigs und wird stark von dem einsamen Elektronenpaar des Phosphoratoms P2 beeinflusst, während die HCCH-Gruppe dieses Cp'' -Rings in die entgegengesetzte Richtung blickt. Im unteren Ring stellt sich die Situation genau umgekehrt dar, wobei die Wechselwirkung mit dem Phosphoratom P2 entfällt. Wenn die Cp'' -Ringe nicht frei rotieren können, was angesichts der sterischen Abstoßung der voluminösen *tert*-Butylsubstituenten als sehr wahrscheinlich erscheint, befinden sich die Protonen starr in sehr unterschiedlichen magnetischen Umgebungen und zeigen daher einen großen Unterschied in ihrer chemischen Verschiebung (siehe spektroskopische Charakterisierung von **50**).

Im ^1H -NMR-Spektrum des Phosphor-Kohlenstoff-Käfiges **51** treten vier Signale für die *tert*-Butylgruppen auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **51** stellt ein Spektrum höherer Ordnung dar, das mit dem Programm WINDAISY^[79] als ADEFPQ-Spinsystem simuliert werden konnte (Abb. 50). Die Zuordnung der Phosphoratome erfolgte nach Abbildung 49.

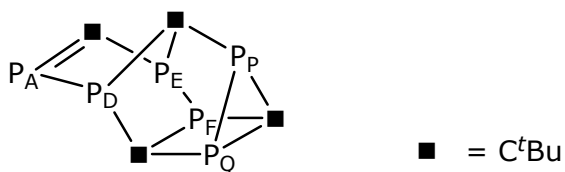


Abb. 49: Zuordnung der P-Atome in **51**

Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten, die aus der Simulation erhalten wurden, sind in Tabelle 53 abgebildet. Es wurden nur Kopplungskonstanten ≥ 4 Hz berücksichtigt.

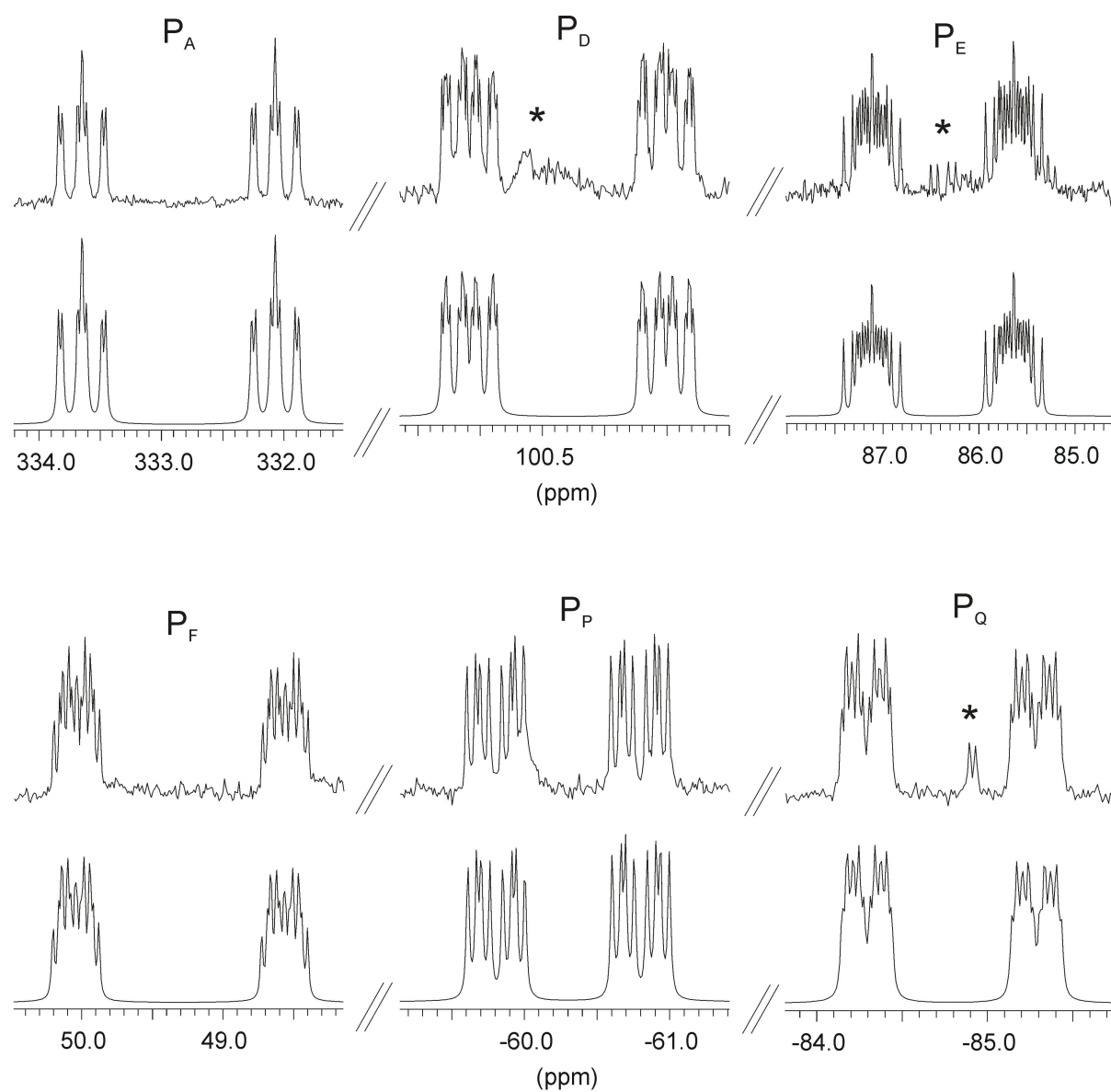


Abb. 50: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **51** (* = Verunreinigung)

Tab. 53: Aus der Simulation erhaltene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **51**

Kern	δ (ppm)	Kopplungskonstanten [Hz]
P _A	332.9	255.7 [$^1J(\text{A,D})$], -32.1 [$^2J(\text{A,E})$], 25.3 [$^3J(\text{A,F})$], 5.2 [$^3J(\text{A,Q})$]
P _D	100.3	22.0 [$^2J(\text{D,E})$], -6.5 [$^2J(\text{D,F})$], 39.1 [$^2J(\text{D,P})$], -4.1 [$^2J(\text{D,Q})$]
P _E	86.4	239.5 [$^1J(\text{E,F})$], -14.9 [$^2J(\text{E,P})$], 26.5 [$^3J(\text{E,Q})$]
P _F	49.3	9.8 [$^2J(\text{F,P})$], -11.2 [$^2J(\text{F,Q})$]
P _P	-60.3	160.9 [$^1J(\text{P,Q})$]
P _Q	-84.8	

51 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ in Form von gelben Plättchen, die sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut lösen. In der Festkörperstruktur von **51** kann eine interessante Fehlordnung des Moleküls beobachtet werden. Die Raumgruppe besitzt eine zweifache kristallographische Achse, die durch die P1-P1'-Bindung führt. Daher sind die Atome P2, P3, P4, P5 und C2 sowie zwei *tert*-Butylgruppen über zwei Positionen fehlgeordnet mit Besetzungsfaktoren von 50%. Im Folgenden wird nur ein Satz der fehlgeordneten Atome abgebildet. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 51 wiedergegeben, die Bindungslängen und Bindungswinkel können den Tabellen 54 bzw. 55 entnommen werden.

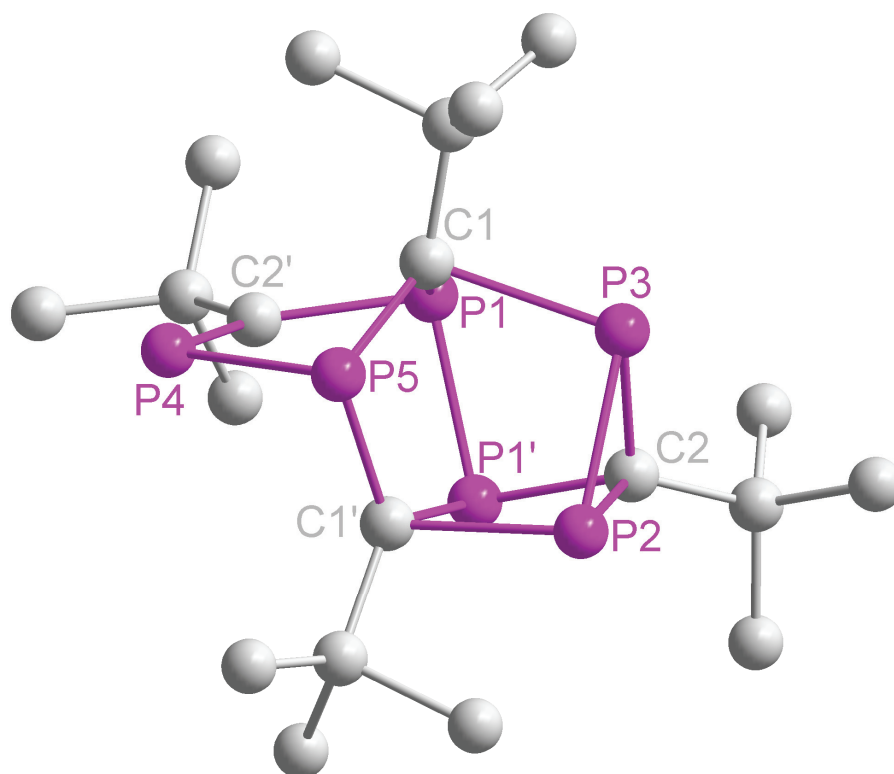


Abb. 51: Molekülstruktur von **51** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Tabelle 54: Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **51**

C2'–P4	1.713 (5)	P2–P3	2.192(4)
P4–P5	2.235(3)	P3–C2	1.857(5)
P5–C1'	1.849(5)	C2'–P1	1.842(5)
C1'–P2	2.188(7)	P1–P1'	2.192(2)
P2–C2	1.842(5)	C1–P5	1.713(6)
C2–P1'	1.842(5)	C1–P1	1.866(5)
C1'–P1'	1.866(5)	C1–P3	2.160(7)

Tabelle 55: Ausgewählte Bindungswinkel [°] für **51**

C2'–P4–P5	97.0(2)	C1–P3–C2	103.2(2)
P4–P5–C1'	90.8(2)	P1'–C1'–P5	116.7(3)
P5–C1'–P2	94.9(3)	P3–C1–P5	101.9(3)
C1'–P2–C2	83.2(2)	P3–C1–P1	93.3(3)
P1'–C1'–P2	85.0(2)	C1'–P5–C1	100.0(3)
P2–C2–P1'	96.5(2)	P4–C2'–P1	119.8(3)

C2–P1'–C1'	92.9(2)	C2'–P1–P1'	94.48(2)
C2–P2–P3	54.0(2)	P1'–P1–C1	95.4(2)
P2–P3–C2	53.4(2)	C2'–P1–C1	92.9(2)
P3–C2–P2	72.7(2)	P4–P5–C1	92.0(2)
C2–P1'–P1	94.4(2)	P5–C1–P1	112.8(3)
C1–P3–P2	99.4(2)		

Verbindung **51** enthält das gleiche Grundgerüst wie der Kohlenstoff-Phosphorkäfig **50**, nur dass eine $^t\text{BuCP}$ -Einheit das $[\text{Cp}''_2\text{Zr}]$ -Fragment ersetzt. Außerdem enthält das Molekül vier C^tBu -Gruppen statt nur zwei wie in **50** und es treten keine benachbarten C^tBu -Gruppen auf. Insgesamt sieben Isomere der Summenformel $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$ wurden bis jetzt in der Literatur beschrieben. Eines von ihnen (**52**) entspricht nahezu vollständig Verbindung **51** (Abb. 52), jedoch unterscheiden sich die Anordnungen der Atome P4 und C2' in der $\text{C}=\text{P}$ -Doppelbindung^[156].

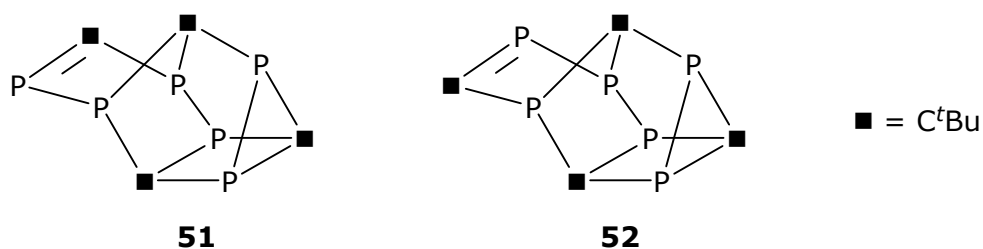


Abb. 52: Zwei ausgewählte Isomere der Summenformel $(\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4)$

So tauschen im Gegensatz zu **52** die C^tBu -Gruppe und das Phosphoratom der $^t\text{BuC}=\text{P}$ -Einheit in **51** ihren Platz. Als Ergebnis dieses Austauschs enthält **51** drei P-P-Einheiten, während **54** nur eine P-P-Einheit, eine P-P-P-Kette und ein isoliertes Phosphoratom aufweist. Von daher zeigen sich die chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum in **51** bzw. **52** leicht unterschiedlich^[156]. Die P-P- und P-C-Bindungslängen in **51** befinden sich alle im normalen Bereich der jeweiligen Einfachbindungen, nur die Bindung P4–C2' entspricht mit 1.713(5) Å einer P=C-Doppelbindung.

Weitere Käfige, die nur Phosphor und C^tBu -Gruppen enthalten wie das Tetraphosphacuban $[\text{PC}^t\text{Bu}]_4$ können auch durch Oligomerisierung von reinem $^t\text{BuCP}$ bei höheren Temperaturen^[157] oder durch Übergangsmetallkomplexe^[158] oder CuI ^[159] induzierte Cyclooligomerisierung dargestellt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) als Übertragungsreagenz von P_n -Einheiten eine Reihe von verschiedenen Phosphorkomplexen erhalten wurde. Dabei muss besonders die große Variabilität dieser Methode betont werden, die eine Übertragung von P_1 - und P_2 -Bausteinen, eines *cyclo*- P_3 -Rings und von P_4 -Gruppen mit unterschiedlicher Geometrie erlaubt. Bei den bereits literaturbekannten Verbindungen **19**, **45**, **13** und **8** wurden durch die milden Bedingungen deutliche Verbesserungen in der Ausbeute der Produkte erzielt. Die neuen Komplexe **21**, **46**, **47** und **48** können ebenfalls bei Raumtemperatur dargestellt werden, was für diese Substanzklasse erstaunlich ist. Eine Sonderform der Übertragung stellt die Reaktion von **14** mit $^t\text{BuCP}$ dar, da hier bei hoher Temperatur durch die Insertion von $^t\text{BuCP}$ in **14** bzw. durch Übertragung von teils noch $[\text{Cp}''_2\text{Zr}]$ -gebundenen P_n -Einheiten auf $^t\text{BuCP}$ die neuen Komplexe **49**, **50** und **51** entstehen.

4 Experimentelles

4.1 Allgemeines

Ausgangssubstanzen: Die verwendeten Edukte wurden entweder nach selbst erarbeiteten Synthesevorschriften dargestellt, standen zur Verfügung ($[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$, MeI, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, CuCl, CuBr, CuI, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $(^t\text{BuSb})_4$, $[\text{W}(\text{CO})_6]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, AlMe_3 , $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}]$, $[\text{Cp}'''\text{CoCl}]_2$, $[\text{Cp}^*\text{CoCl}]_2$, $[\text{Cp}^+\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$, $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$) oder wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert: $[\text{Cp}'''\text{FeBr}]_2$ ^[160, 161], $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[162], [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden(trimethylsilyl)-phosphan]^[162], [(2,2-Dimethylpropylidin)phosphan]^[162, 163]. Die Synthesen von $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ und $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ wurden von Dr. U. Vogel in Anlehnung an verschiedene Literaturvorschriften^[164-167] ausgearbeitet. Weitere nach Literaturvorschriften dargestellte Edukte werden direkt im Text zitiert.

4.1.1 Charakterisierungsmethoden

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an den Geräten Avance 400 (^1H : 400,130 MHz, ^{31}P : 161,976 MHz, ^{13}C : 100.613 MHz) und Avance 300 (^1H : 300,132 MHz; ^{31}P : 121,495 MHz, ^{13}C : 75.468 MHz) der Firma BRUKER bei 298 K (wenn nicht anders angegeben). Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H -NMR) bzw. 85%ige Phosphorsäure (^{31}P -NMR) als externen Standard. Zur Simulation der NMR-Spektren wurde das Programm WINDAISEY^[79] verwendet.

Für die Aufnahme der Massenspektren standen die Massenspektrometer Finnigan MAT 95 (FD-, EI-MS) und Finnigan MAT SSQ 710 A (EI) zur Verfügung.

Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma DIGILAB (FTS 800) aufgenommen. Dabei wurden KBr-Verreibungen bzw. Lösungen in KBr-Küvetten verwendet.

Die C-, H-, N-Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Regensburg an dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

4.1.2 Arbeitstechniken

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeitsschritte wurden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre mit Hilfe von Glovebox- und Schlenk-Techniken durchgeführt. Durch Überleiten über einen Kupferkatalysator wurde das Inertgas von Sauerstoffspuren befreit, durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure sowie durch Überleiten über Orangegel wurden Feuchtigkeitsspuren entfernt. Alle Lösungsmittel wurden nach den jeweiligen Standardmethoden getrocknet und kurz vor der Verwendung destilliert. Für die photochemisch induzierten Reaktionen kam eine Quecksilberdampflampe der Firma Hanau (TQ150) zum Einsatz. Bei den Umsetzungen mit As₄ stellen die angegebenen Mengen die eingewogene Menge an grauem Arsen dar. Bei Reaktionen mit IR-Kontrolle wurde die Umsetzung so lange durchgeführt, bis im IR-Spektrum der Reaktionslösung keine CO-Banden mehr detektiert werden konnten.

4.2 Darstellung von [$\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)\]$] (11)

4.2.1 Darstellung von 1,3,5-Tri-tert-butylcyclopentadien^[72]

Eine Suspension von NaH (99.25 g, 4.13 mol) und Dibenzo-18-Krone-6 (12.76 g, 35.4 mmol) in 250 ml THF wird in einem 2 L-Dreihalskolben vorgelegt. Nach der Zugabe von 2-Brom-2-methylpropan (383 ml, 3.42 mol) wird anschließend frisch destilliertes CpH (30 ml, 365 mmol) unter Eiskühlung innerhalb von 2 h zugetropft. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur und nach Ende der Gasentwicklung noch zwei bis drei Tage unter Rückfluß gerührt. Anschließend werden 150 ml Pentan oder Hexan hinzugefügt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert. Nachdem der Feststoff dreimal mit je 80 ml Pentan gewaschen wurde, werden die organischen Phasen vereinigt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand der Filtration wird mit H₂O und Essigsäure hydrolysiert und mit Hexan im Scheidetrichter extrahiert. Danach werden die organischen Phasen über Nacht mit Na₂SO₄ getrocknet. Das entstandene gelbliche Gemisch aus Cp''H und Cp'''H wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum fraktioniert destilliert (Cp''H: 1·10⁻³ mbar, 23-24°C, Cp'''H: 1·10⁻³ mbar, 26-30°C).

Ausbeute: Cp'''H: 25.0 g (29%); Cp''H: 3.01 g (5%)

¹H-NMR (CDCl₃) δ[ppm] = 1.09 (s), 1.15 (s), 1.29(s), 2.91 (m), 5.82 (m),
6.29 (m)

4.2.2 Darstellung von $\text{NaCp}^{\text{'''}}$ ^[72]

Eine Lösung von $\text{Cp}^{\text{'''}}\text{H}$ (18.0 g, 76.8 mmol) in 50 ml THF wird zu einer Suspension von NaNH_2 (2.99 g, 76.4 mmol) in 150 ml THF getropft. Die Mischung wird 12 h am Rückfluß erhitzt, anschließend wird der ausgefallene helle Feststoff von $\text{NaCp}^{\text{'''}}$ dreimal mit je 50 ml Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 20.7 g (96%)

4.2.3 Darstellung von $\text{FeBr}_2\cdot\text{dme}$ ^[72]

Eine Lösung von Br_2 (7.5 ml, 22 g, 137.4 mmol) in 50 ml DME wird innerhalb von einer Stunde unter Eiskühlung zu einer Suspension von Fe-Pulver (10 g, 179.2 mmol) in 100 ml DME getropft. Nachdem die Mischung 12 h am Rückfluß erhitzt wurde, wird der ausgefallene grünlich-graue Feststoff drei Tage lang mit siedendem DME extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt $\text{FeBr}_2\cdot\text{dme}$ als beiger, äußerst luftempfindlicher Feststoff zurück.

Ausbeute: 23.7 g (43%)

4.2.4 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ ^[72]

Eine Lösung von $\text{NaCp}^{\text{'''}}$ (13 g, 46.4 mmol) in 50 ml DME wird innerhalb von ca. 50 Minuten bei -30°C zu einer Suspension von $\text{FeBr}_2\cdot\text{dme}$ (14,8 g, 48.3 mmol) in 100 ml DME getropft. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem eine halbe Stunde gerührt wurde, wird für eine Dauer von 8 h CO durch die Reaktionsmischung geleitet. Der ausgefallene rotbraune Feststoff wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen.

Ausbeute: 18.5 g (93%)

4.2.5 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ^[72]

Zu einer Lösung von $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ (22 g, 51.7 mmol) in 300 ml Toluol wird eine Lösung von $[\text{CoCp}_2]$ (9.66 g, 77.9 mmol) in 200 ml Toluol getropft. Nachdem die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das ausgefallene gräuliche Cobaltociniumbromid abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt, in einigen ml CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte (9.5 cm, Lösungsmittel: Hexan) chromatographiert. Mit dem Laufmittelgemisch Toluol/Hexan 1:5 wird als einzige Fraktion das Produkt als rötlich-brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 13.6 g (76%)

4.2.6 Synthese von $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**)^[28]

Eine Lösung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (6.1 g, 8.83 mmol) in 100 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit P_4 (1.25 g, 10.1 mmol) versetzt und anschließend für zwei Minuten im Ölbad bei einer Temperatur von ca. 130°C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird der dunkelbraune bis schwarze Rückstand bei -20°C über eine mit Kieselgel befüllte Säule (25 x 2.5 cm, gepackt mit Hexan) chromatographiert. Mit Hexan erhält man zunächst eine gelbliche Fraktion mit überschüssigem P_4 , anschließend folgt mit einer Mischung von Hexan/Toluol (5:1) nicht umgesetztes $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Schließlich wird mit Hexan/Toluol im Verhältnis von 1:1 das Produkt **11** als bräunlich-rote Fraktion isoliert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches am Vakuum verbleibt **11** als braunroter Feststoff im Kolben. Ausbeute: 3.1 g (43%)

IR (Toluol)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 1950 (\text{s}), 2000 (\text{s})$
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = 1.25 (9 \text{ H, s, CCH}_3), 1.26 (18 \text{ H, s, CCH}_3), 4.69 (2 \text{ H, s, C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3)$
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$m/z = -81.4 \text{ ppm (t, 2 P, P}_2\text{-P-Fe), -324.5 (t, 2 P, P}_2\text{-P-Fe), } ^1J(\text{P,P}) = -183.1 \text{ Hz}$

4.3 Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**23**)

Eine Lösung von $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**) (300 mg, 0.37 mmol) und $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (128 mg, 0.37 mmol) in Toluol wird vier Stunden bei Raumtemperatur photolysiert (IR-Kontrolle). Anschließend wird die Mischung über Kieselgur filtriert und eingeengt. Aus dem Filtrat kristallisiert $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**23**) als dunkelbraun-violette Prismen bei +12°C nach ca. fünf Wochen.

Ausbeute: 9 mg (5%, bezogen auf $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$)

MS (FD)	$m/z = 898.2 (\text{M}^+, 64\%)$
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = 149.5 (\text{s})$

4.4 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**25**)

$[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**) (200 mg, 0.25 mmol) wird in ca. 20 ml Et_2O gelöst und mit 60 μl MeI (1.0 mmol, $\rho(\text{MeI}) = 2.27 \text{ kg/l}$) versetzt. Die Mischung wird zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgur filtriert. Aus dem eingengten Filtrat kristallisieren nach ca. zwölf Wochen bei -28°C große orange Nadeln von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**25**).

Ausbeute: 43 mg (0.09 mmol, 18%)

EA	berechnet: C 48.33%, H 6.19%, gefunden: C 47.75%, H 6.31%
IR (Toluol)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2022 (s), 1979 (s)
MS (EI)	m/z = 472 (M^+ , 14%), 444 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 6%), 416 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$, 93%), 401 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CO} - \text{CH}_3$, 100%)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ [ppm] = 1.30 (s, 9 H, CCH_3), 1.36 (s, 18 H, CCH_3), 4.90 (2 H, s, $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3$)

4.5 Darstellung von $[\{\text{Cp}^{\text{***}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)]$ (**26**)

Ein Gemenge von $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**) (700 mg, 0.86 mmol) und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (323.5 mg, 0.95 mmol) wird bei -20°C mit 20 ml CH_2Cl_2 versetzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Mischung zwölf Stunden ohne Nachkühlung im Kältebad belassen. Am folgenden Morgen befinden sich bereits dunkelbraune Kristalle von **26** an der Schlenkwand; die Kristallisation wird bei -28°C in der Tiefkühltruhe vervollständigt.

Ausbeute: 602 mg (64%)

EA	berechnet: C 45.60%, H 5.10%, gefunden: C 45.79%, H 5.36%
IR (KBr-Preßling)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2041 (s), 2019 (s), 1977 (s), 1955 (sh)
IR (CH_2Cl_2)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2042 (s), 2019 (s), 1982 (s), 1950 (sh), 1712 (s)
MS (FD)	m/z = 1072 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 100%), 1044 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$, 27%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.1 (9 H, s, CCH_3), 1.51 (9 H, s, CCH_3), 1.41 (18

	H, s, CCH ₃), 1.26 (18 H, s, CCH ₃), 5.16 (2 H, s, C ₅ H ₂ ^t Bu ₃), 5.26 (2 H, s, C ₅ H ₂ ^t Bu ₃)
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = 24.39 (m, 1 P, P _A), 24.40 (m, 1 P, P _{A'}), -12.60 (m, 1 P, P _X), -12.59 (m, 1 P, P _{X'}), ² J(A,A') = 27.7 Hz, ¹ J(A,X) = 369.1 Hz, ² J(A,X') = 237.5 Hz, ² J(A',X) = 250.5 Hz, ¹ J(A',X') = 361.1 Hz, ¹ J(X,X') = -5.5 Hz, (Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation der Spektren erhalten, AA'XX'-Spinsystem.)
³¹ P-NMR (CD ₂ Cl ₂)	25°C: δ = 24.3 ppm (m, 2 H), -12.6 (m, 2 H)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆)	δ[ppm] = 31.35 (s, C(CH ₃) ₃), 31.78 (s, CH ₃), 32.76 (s, C(CH ₃) ₃), 32.82 (s, C(CH ₃) ₃), 33.25 (s, CH ₃), 33.68 (s, CH ₃), 88.82 (s, CH), 89.95 (s, CH), 109.94 (C-C(CH ₃) ₃), 111.22 (C-C(CH ₃) ₃), 112.99 (C-C(CH ₃) ₃), 207.76 (s, CO), 213.80 (s, CO), 214.51 (s, CO)

4.6 Darstellung von [$\{\text{Cp}^{\text{'''}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\{\text{Cp}^{\text{'''}}(\text{CO})\text{Fe}\}(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)(\text{CuI})\}_2$ (**27**)

Eine Lösung von [$\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)$] (**11**) (100 mg, 0.12 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit einer Lösung von CuI (70.3 mg, 0.36 mmol) in 7 ml CH₃CN überschichtet. Nach dem Durchmischen wird das Lösungsmittelgemisch am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 15 ml Hexan und 5 ml Toluol extrahiert und über Kieselgur filtriert. Beim Einengen des Filtrats kristallisiert **27** als dünne rotbraune Plättchen.

Ausbeute: ca. 25 mg (11%)

IR (Toluol, Reaktionslösung) $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm⁻¹] = 2022 (m), 1979 (m), 1604 (m)

4.7 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (10)

4.7.1 Darstellung von $\text{Cp}''\text{H}$ ^[168]

In einem 2-Liter-Kolben werden 875 g KOH (15.6 mol) unter Erwärmen in 875 ml H_2O gelöst. Anschließend werden Adogen 464 (15.8 g; 39 mmol), $t\text{BuBr}$ (268.3 g; 1.96 mol) und frisch gecracktes CpH (32 ml; 25.7 g; 0.389 mol) zugegeben. Die Mischung wird mit einem KPG-Rührer kräftig gerührt. Man heizt 75 Minuten lang auf 60°C und anschließend 45 Minuten auf 80-90°C. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit Pentan verdünnt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit je 150 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden dann solange mit je 250 ml H_2O gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel abrotiert. Das zurückbleibende braune Öl wird im Vakuum destilliert.

Produkt: Sdp.: 53°C, 2 Torr

Ausbeute: 38.8 g hellgelbe Flüssigkeit (56%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta[\text{ppm}] = 6.20$ (m), 6.04 (m), 5.80 (q), 2.93 (m), 1.20 (s), 1.19 (s), 1.18 (s)

4.7.2 Darstellung von NaCp''

Eine Lösung von $\text{Cp}''\text{H}$ (19 ml, 15.88 g, 89.2 mmol) in 50 ml THF wird zu einer Suspension von NaNH_2 (3.49 g, 89.2 mmol) in 150 ml THF getropft. Die Mischung wird für 12 h am Rückfluß erhitzt, anschließend wird der ausgefallene helle Feststoff von NaCp''' dreimal mit je 50 ml Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.6 g (83%).

4.7.3 Darstellung von $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ ^[169]

Zu einer Suspension von Nickelpulver (5.8 g, 98.8 mmol) in 100 ml DME wird langsam unter Eiskühlung Br_2 (5.46 ml, 16 g, 100.1 mmol) zugetropft, wobei ein gelbbrauner Feststoff ausfällt. Danach wird die Reaktionsmischung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die überstehende Lösung vom ausgefallenen Produkt abdekantiert, das anschließend mit wenig DME gewaschen wird.

Ausbeute: 18.9 g (62%)

4.7.4 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Ni}]$

Eine Mischung von NaCp'' (11 g, 49 mmol) und $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ (16.7 g, 53.9 mmol) wird in 150 ml THF vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird der dunkelgrün-braune Rückstand mit siedendem Hexan am Soxhlet extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt $[\text{NiCp}''_2]$ als grüner Feststoff zurück.

Ausbeute: 9.9 g (97%)

4.7.5 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**28**)

Eine Lösung von $[\text{NiCp}''_2]$ (5 g, 12 mmol) und $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (3.8 ml, 5.12 g, 30 mmol) in 120 ml Toluol wird 90 Minuten bei 80°C gerührt. In dieser Zeit findet ein Farbumschlag von dunkelgrün nach dunkelrot statt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit Hexan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**28**) als roter Feststoff zurück.

Ausbeute: 4.24 g (69%)

IR (Hexan) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 1838 (\text{s}), 1879 (\text{w})$

4.7.6 Umsetzung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ mit P_4 ^[17]

Eine Lösung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**28**) (3.1 g, 6.1 mmol) in 200 ml Xylol wird mit P_4 (1.9 g, 15.3 mmol) für 16 h bei 140°C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand über Kieselgel (Aktivitätsstufe II) chromatographiert (Säule: 23 x 2.5 cm, gepackt mit Pentan). Mit Pentan wird nach einer gelblichen Fraktion, die überschüssiges P_4 enthält, das Produkt $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) als rot-orange Fraktion eluiert. Der rot-orange Rückstand dieser Fraktion wird aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.23 g (30%)

MS (EI)	$m/z = 328 (\text{M}^+, 41\%), 313 (\text{M}^+ - \text{CH}_3, 39\%), 297 (\text{M}^+ - 2\text{CH}_3, 25\%), 283 (\text{M}^+ - 2\text{CH}_3, 9\%)$
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = 1.02 (18 \text{ H, s, } \text{CCH}_3), 4.88 (2 \text{ H, d, } {}^4J(\text{H,H}) = 1.8 \text{ Hz, } \text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2), 5.25 (1 \text{ H, t, } {}^4J(\text{H,H}) = 1.8 \text{ Hz, } \text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2)$
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = -158.8 (\text{s})$

4.8 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**29**)

In einem dünnen Schlenk werden auf eine Lösung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) (100 mg, 0.31 mmol) in 3 ml CH_2Cl_2 vorsichtig 6 ml einer Lösung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ im Verhältnis 1:1 geschichtet. Auf diese Lösungsmittelphase wird nun CuCl (60 mg, 0.62 mmol) in 3 ml CH_3CN geschichtet. Nach dem Durchmischen der Phasen bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß (ca. drei Wochen) kristallisiert **29** in wenigen dünnen dunkelbraunen Nadeln an der Schlenkwand.

Ausbeute: einige Kristalle (ca. 5-6 mg, ca. 6% (bezogen auf **10**))

MS (EI) $m/z = 1066$ (M^+ , 42%), 532 ($1/2 \text{M}^+$, 99%)

4.9 Darstellung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**)

4.9.1 Darstellung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**)

Eine Lösung von NaCp''' (9.36 g, 33.4 mmol) in 80 ml THF wird zu einer Suspension von $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ (10.32 g, 33.4 mmol) in 70 ml THF pipettiert. Die entstandene Mischung wird 120 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 120 Minuten bei -20°C CO durch die Lösung geleitet. Nach Entfernen des Kältebades wird die Reaktionsmischung mit Zinkamalgam (11.12 g Zn, 25 μl Hg) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 150 ml Toluol extrahiert und über ca. 4 cm Al_2O_3 filtriert. Aus dem eingengten Filtrat kristallisiert $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) bei -28°C nach einem Tag.

Ausbeute: 7.50 g (70%)

IR (Toluol) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 1824$ (s), 1868 (w)

MS (EI) $m/z = 638.2$ (M^+ , 100%), 610.0 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 6%), 582.2 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$, 89%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}] = 1.3$ (9 H, s, CCH_3), 1.4 (18 H, s, CCH_3), 5.2 (2 H, s, $\text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3$)

4.9.2 Synthese von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**)

Eine Lösung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) (3.38 g, 5.30 mmol) wird mit P_4 (1.46 g, 11.8 mmol) für 90 Minuten in Decalin bei 160°C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (Säule: 21 x 1.5 cm, gepackt mit Pentan). Mit Pentan werden zuerst überschüssiges P_4 als gelbliche Fraktion und anschließend das Produkt als orangerote Fraktion eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) als analysenreiner oranger Feststoff, der für einige Wochen luftstabil ist, erhalten. Kristalle von **21** werden aus einer Pentanlösung von **21** durch Verdampfung des Lösungsmittels an Luft erhalten. Ausbeute: 2.01 g (49%)

EA	berechnet: C 53.17%, H 7.35%, gefunden: C 53.17%, H 7.83%
MS (EI)	$m/z = 384$ (M^+ , 55%), 369 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 48%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1.05$ (9 H, s, CCH_3), 1.22 (18 H, s, CCH_3), 5.32 (2 H, s, $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3$)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -163.5$ (s)
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 30.29$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.42 (s, CH_3), 32.53 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.82 (s, CH_3), 86.25 (s, CH), 119.09 (C- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120.00 (C-C(CH_3) $_3$)

4.10 Darstellung von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (**31**) und $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_3(\mu_3\text{-P})(\mu_3, \eta^6\text{-P}_4)]$ (**32**)

In einem Schlenk wird eine Lösung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) (50 mg, 0.13 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Darauf werden vorsichtig 6 ml eines Gemisches von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ im Verhältnis 1:1 geschichtet; auf dieses wiederum wird eine Lösung von CuCl (25.5 mg, 0.26 mmol) in 5 ml CH_3CN geschichtet. Nach dem Durchmischen der Phasen bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss (ca. drei Wochen) wird die Reaktionsmischung über Kieselgur abfiltriert. Anschließend wird das Filtrat mit jeweils 5 ml CH_2Cl_2 und CH_3CN versetzt und mit 25 ml Et_2O überschichtet. Nach dem Durchmischen der Phasen unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittelgemisch nach folgender Methode bis fast zur Trockene abkondensiert: Am Reaktionsschlenk wird über ein Knie ein weiterer Schlenk befestigt, der in einen Dewar mit Trockeneis getaucht wird. Auf das ganze System wird etwas Unterdruck

angelegt. Nach zwei bis drei Wochen kondensiert das Lösungsmittel in den vorher leeren Schlenk. Im Reaktionsschlenk verbleiben mehrere gelbe Plättchen von **31** (ca. 3-4 mg, ca. 7% (bezogen auf **21**) und einige schwarze Nadeln von **32** (ca. 5-6 mg, ca. 11% (bezogen auf **21**)).

Analytische Daten für **32**:

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2) $\delta[\text{ppm}] = 138.89$ (1 P, q, $^2J(\text{P},\text{P}) = 8.6$ Hz), 4.20 (3 P, dd, $^1J(\text{P},\text{P}) = 137.1$ Hz, $^2J(\text{P},\text{P}) = 8.9$ Hz), 124.54 (1 P, q, $^1J(\text{P},\text{P}) = 135.5$ Hz)

MS (FD) $m/z = 1030$ (M^+ , 100%)

4.11 Darstellung von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P})_2]$ (**33**)

Eine Lösung von $[\text{Cp}^{\text{Ni}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) (50 mg, 0.13 mmol) in 5 ml Toluol wird auf eine Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (133.6 mg, 0.39 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 geschichtet. Nach dem Durchmischen befinden sich dunkelbraune Nadeln von $[\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^1\text{-}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P})_2]$ (**33**) am Schlenkboden, von denen abdekantiert wird. Die Kristalle werden mit wenig Pentan gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5 mg (4%, bezogen auf $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$)

MS (EI) $m/z = 1061.6$ (M^+ , schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis)

4.12 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**22**)

4.12.1 Darstellung von $\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Li}$

$\text{Cp}^{\text{bn}}\text{H}^{[170]}$ (5.3 g, 10.3 mmol) wird in 150 ml Hexan und 40 ml THF gelöst. Bei -20°C werden 7.5 ml (12.0 mmol) $n\text{-BuLi}$ innerhalb von 40 Minuten zugetropft. Die lilafarbene Lösung wird eine weitere Stunde bei -20°C und anschließend zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der lila Rückstand zweimal mit je 30 ml Hexan gewaschen. $\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Li}$ verbleibt nach mehreren Stunden des Trocknens am Vakuum als lilafarbene, klebrige und feuchte Masse im Kolben.

Ausbeute: ca. 5.4 g (100%)

4.12.2 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**34**)

Zu einer Lösung von $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ (2.27 g, 7.35 mmol) in 80 ml THF wird mit einem Teflonschlauch eine Maßlösung (0.15 mmol/ml) von $\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Li}$ in THF (49 ml, 7.35 mmol) gegeben. Die entstandene Mischung wird 105 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 140 Minuten bei -20°C CO durch die Lösung geleitet. Nach Entfernen des Kältebades wird die Reaktionsmischung mit Zinkamalgam (4.53 g Zn, 10.2 μl Hg) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 150 ml Toluol extrahiert und über Al_2O_3 (ca. 7 x 3 cm) filtriert. Anschließend wird das Filtrat bis zur Trockene eingengt. $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**34**) verbleibt als roter Feststoff im Kolben.

Ausbeute: ca. 4.43 g (7.35 mmol, 100%)

IR (Toluol) $\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 1814 (\text{s}), 1867 (\text{w})$

4.12.3 Synthese von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**22**)

Zu einer Lösung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**34**) (4.43 g, 3.68 mmol) in 70 ml Decalin und 40 ml Xylol wird bei Raumtemperatur P_4 (1.83 g, 14.72 mmol) gegeben. Anschließend wird die Mischung 5 Stunden bei 190°C gerührt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittelgemisches wird der dunkelbraune Rückstand mit 100 ml Toluol extrahiert und über 4 cm Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt, in ca. 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und über Al_2O_3 chromatographiert (Säule ca. 15 x 1.5 cm, gepackt mit Pentan). Mit CH_2Cl_2 wird $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**22**) als einzige Fraktion eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein öliger Rückstand, aus dem mit dreimaliger Zugabe von Pentan (20, 10 und 10 ml) Reste von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**34**) extrahiert werden. **22** bleibt nach dem Trocknen am Vakuum als dunkelbraunes Pulver zurück.

Ausbeute: 425 mg (0.64 mmol, 9%)

MS (EI) $m/z = 666.4 (\text{M}^+, 73\%)$

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2) $\delta [\text{ppm}] = -142.5 (\text{s})$

4.13 Darstellung von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**35**)

$[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) (1.36 g, 2.13 mmol) wird in 150 ml Decalin vorgelegt und auf 160°C erhitzt. Dazu wird eine Lösung von As_4 (7.8 g, 26 mmol) in heißem Decalin pipettiert. Anschließend wird die Mischung 75 min bei 160°C gerührt; nach Vervollständigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird über SiO_2 chromatographiert (Säule: 25 x 2.5 cm, gepackt mit Hexan). Mit Hexan kann $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**35**) als einzige Fraktion eluiert werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und mehreren Stunden des Trocknens am Vakuum verbleibt $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**35**) als dunkelroter öliges Feststoff im Kolben. Nach Zugabe von sehr wenig Hexan kristallisiert **35** nach wenigen Tagen bei Raumtemperatur. Alternativ können Kristalle von **35** durch Aufbewahrung einer konzentrierten Pentanlösung bei -28°C in der Tiefkühltruhe nach zwei Tagen erhalten werden.

Ausbeute: ca. 1.19 g (63%)

EA	berechnet: C 46.20%, H 6.61% gefunden: C 46.36%, H 6.66%
MS (EI)	$m/z = 882$ (M^+ , 60%), 807 ($\text{M}^+ - \text{As}$, 36%), 732 ($\text{M}^+ - 2 \text{As}$, 11%), 516 ($\text{M}^+ - \text{As} - \text{NiCp}'''$, 85%), 501 ($\text{M}^+ - \text{As} - \text{NiCp}''' - \text{CH}_3$, 52%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1.05$ (18 H, s, CCH_3), 1.21 (36 H, s, CCH_3), 5.41 (4 H, s, $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3$)
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 32.02$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.57 (s, CH_3), 33.50 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.24 (s, CH_3), 91.34 (s, CH), 116.22 (C- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 118.58 (C-C(CH_3) $_3$)

4.14 Darstellung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu_3\text{-As})]_4$ (**36**)

Eine Lösung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) (3.0 g, 4.70 mmol) in 150 ml Decalin wird auf 160°C erhitzt. Dazu wird mit einer Metallkanüle eine Lösung von As_4 (7.5 g, 25 mmol) in heißem Decalin gegeben. Die Mischung wird 18 h bei 160°C gerührt. Nach Vervollständigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird über SiO_2 chromatographiert (Säule: 30 x 2.5 cm, gepackt mit Hexan). Mit Hexan wird eine tiefgrüne Fraktion von

$[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu_3\text{-As})]_4$ (**36**) eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt **36** als dunkelgrüner Feststoff im Kolben. **36** kristallisiert aus einer konzentrierten Hexanlösung bei -28°C in der Tiefkühltruhe.

Ausbeute: 27 mg (1%, bezogen auf **30**)

EA	berechnet: C 55.63%, H 7.96% gefunden: C 55.78%, H 8.16%
MS (EI)	$m/z = 1466$ (M^+ , 100%), 1410 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 6%), 1233 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Cp}'''$, 42%), 1175 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Cp}''' - \text{tBu}$, 21%), 732 ($1/2 \text{M}^+$, 90%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1.52$ (9 H, s, CCH_3), 1.63 (18 H, s, CCH_3), 5.33 (2 H, s, $\text{C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3$)
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 32.33$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.65 (s, CH_3), 33.47 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.03 (s, CH_3), 88.51 (s, CH), 119.47 ($\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120.80 ($\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

4.15 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-Sb})]_4$ (**37**)

Zu einer Lösung von $(\text{tBuSb})_4$ (725 mg, 1.01 mmol) in 30 ml Xylol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**28**) (315 mg, 0.60 mmol) in 20 ml Xylol gegeben. Die Mischung wird auf 140°C erhitzt und weitere 35 bis 40 Minuten am Rückfluß gerührt. Bei Vervollständigung der Umsetzung (IR-Kontrolle) wird die Reaktion beendet. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der grünscharze Rückstand über Al_2O_3 chromatographiert (Säule: 30 x 2.5 cm, gepackt mit Hexan). Mit Hexan wird nach einer gelben Fraktion, die überschüssiges $(\text{tBuSb})_4$ enthält, $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**28**) als rote Fraktion eluiert. Anschließend kann mit Hexan eine grüne Fraktion von $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-Sb})]_4$ (**37**) eluiert werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt **37** als grüner Feststoff zurück.

Ausbeute: 18 mg (4%, bezogen auf $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$)

MS (EI)	$m/z = 1431$ (M^+ , 100%), 1374 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$, 3%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1.41$ (72 H, s, CCH_3), 5.12 (8 H, d, $^4J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2$), 5.25 (4 H, t, $^4J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2$)

4.16 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14)

4.16.1 Synthese von $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$

Zu einer Suspension von $\text{Cp}''\text{Na}$ (17.91 g; 89.6 mmol) in 250 ml THF wird portionsweise festes $[\text{ZrCl}_4]$ (10.42 g; 44.7 mmol) gegeben. Die Mischung wird 12 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird in einen Dewar mit flüssigem Stickstoff getaucht, um dann in gefrorenem Zustand in eine Soxhlet-Apparatur überführt zu werden. Das Rohprodukt wird zwei Tage mit 150 ml Hexan am Soxhlet extrahiert. Anschließend wird das ausgefallene $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ abfiltriert und mit wenig Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen am Vakuum verbleibt $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ als hellgelbes, luftstabiles Pulver.

Ausbeute: 15.15 g (66%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta[\text{ppm}] = 1.29$ (s, 36 H, CCH_3), 6.02 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 6.54 (t, $^4J = 2.6$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$)

4.16.2 Synthese von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$

Ein Gemenge von $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ (11.80 g; 22.9 mmol) und Mg (2.78 g; 114.0 mmol) wird bei Raumtemperatur mit 200 ml THF versetzt. Anschließend wird durch die auf 0°C gekühlte Lösung (Eisbad) fünf Minuten CO geleitet. Dann wird festes HgCl_2 (6.21 g; 22.9 mmol) über einen Trichter zugegeben, während weiter CO eingeleitet wird. Die Mischung erwärmt sich kurzzeitig; nach 20 Minuten wird das Eisbad entfernt. Es wird weitere fünf Stunden unter CO-Einleitung bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Über Nacht wird die Reaktionsmischung unter CO-Atmosphäre belassen. Nach Vervollständigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Anschließend wird der Rückstand mit 200 ml Hexan extrahiert und über Kieselgur filtriert. Aus dem stark eingeeengten Filtrat bilden sich innerhalb von zwölf Stunden bei -78°C große, luftempfindliche schwarzgrüne Kristalle von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$.

Ausbeute: 9,89 g (86%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}] = 1.17$ (s, 36 H, CCH_3), 5.18 (s, 6 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$)
(Die Signale für die Cp-H Protonen sind überlagert und erscheinen als asymmetrisches Singulett).

4.16.3 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**)^[34]

Zu einer siedenden Lösung von P_4 (1.18 g; 9.52 mmol) in 50 ml Xylol wird innerhalb von zehn Minuten eine Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ (3.72 g; 7.41 mmol) in 50 ml Xylol getropft. Die Mischung färbt sich sofort orangerot. Nach weiteren fünf Minuten am Rückfluss wird die Reaktion beendet. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels (Wasserbad, 40°C) wird innerhalb einer weiteren Stunde P_4 abkondensiert (Wasserbad, 70°C). Der orangerote Rückstand besteht aus analysenreinem $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**). Kristalle von **14** können durch Umkristallisation des Rückstands aus Hexan erhalten werden.

Ausbeute: 3.72 g (88%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1.26$ (s, 36 H, CCH_3), 5.31 (t, $^4J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.48 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 173.6$ (t, 2 P, $^1J(\text{P,P}) = 203$ Hz, Zr-P), -205.1 (t, 2 P, $^1J(\text{P,P}) = 203$ Hz, Zr-P-P)

4.17 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**38**)

Eine Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (268 mg, 0.76 mmol) in 50 ml THF wird 90 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird die entstandene Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (434 mg, 0.76 mmol) in 10 ml THF gegeben. Nachdem 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert. Beim Umkristallisieren des Rückstands aus Toluol wird $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**38**) in Form von orangeroten Kristallen erhalten.

Ausbeute: 245 mg (36%)

EA	berechnet: C 41.67%, H 4.74% gefunden: C 42.09%, H 4.83%
IR (Toluol)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2066$ (m), 1939 (vs), 1923 (sh)
MS (FD)	$m/z = 894$ (M^+ , 99%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1.14$ (s, 18 H, CCH_3), 1.26 (s, 18 H, CCH_3), 5.40 (d, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.52 (t, $^4J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 111.7$ (t, 1 P, $^1J(\text{P,P}) = 216$ Hz, Zr-P), 109.2 (t, 1 P, $^1J(\text{P,P}) = 176$ Hz, $^1J(\text{W,P}) = 150$ Hz, Zr-P-W), -193.0

(dd, 2 P, $^1J(\text{P},\text{P}) = 216, 176 \text{ Hz}$, Zr-P-P)

4.18 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**39**)

Eine Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (309 mg, 0.88 mmol) in 50 ml THF wird 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird die entstandene Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (250 mg, 0.44 mmol) in 5 ml THF gegeben, wobei sich die Mischung intensiv rot färbt. Nachdem 2 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert. Bei der Umkristallisation des orangeroten Rückstands aus CH_2Cl_2 kristallisiert **39** zusammen mit **38** bei $+4^\circ\text{C}$ im Kühlschrank.

Ausbeute laut ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung:

ca. 357 mg **39** (ca. 66%), ca. 131 mg **38** (ca. 33%)

IR (Toluol)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2066 (\text{m}), 1939 (\text{vs}), 1923 (\text{sh})$
MS (FD)	$m/z = 894 (\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5, 99\%)$
^1H-NMR (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = 1.14 (\text{s}, 18 \text{ H}, \text{CCH}_3), 1.26 (\text{s}, 18 \text{ H}, \text{CCH}_3), 5.40 (\text{d}, ^4J(\text{H},\text{H}) = 2.7 \text{ Hz}, 4 \text{ H}, \text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2), 5.52 (\text{t}, ^4J(\text{H},\text{H}) = 2.7 \text{ Hz}, 2 \text{ H}, \text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2)$
^{31}P-NMR (C_6D_6)	$\delta [\text{ppm}] = 50.5 (\text{t}, 2 \text{ P}, ^1J(\text{P},\text{P}) = 178 \text{ Hz}, \text{Zr-P}), -188.1 (\text{t}, 2 \text{ P}, ^1J(\text{P},\text{P}) = 178 \text{ Hz}, \text{Zr-P-P})$

4.19 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**40**)

Eine Lösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (39 mg, 0.177 mmol) in 50 ml THF wird dreieinhalb Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird die entstandene Lösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (100 mg, 0.176 mmol) in 10 ml THF gegeben. Nachdem 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert. Beim Umkristallisieren des orangeroten Rückstands aus Toluol kann $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**40**) in Form von orangeroten Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: ca. 125 mg (93%)

IR (Toluol)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2057 (\text{s}), 1935 (\text{br}, \text{s})$
--------------------	--

MS (FD)	$m/z = 760.1$ (M^+ , 100%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1.13$ (s, 18 H, CCH_3), 1.25 (s, 18 H, CCH_3), 5.38 (m, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.50 (t, $^4J(\text{H,H}) = 2.6$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 165.2$ (t, 1 P, $^1J(\text{P,P}) = 184$ Hz, Zr-P), 120.4 (t, 1 P, $^1J(\text{P,P}) = 218$ Hz, Zr-P-Cr), -194.9 (dd, 2 P, $^1J(\text{P,P}) = 184, 218$ Hz, Zr-P-P)

4.20 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)(\text{AlMe}_3)_2]$ (**41**)

Zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (360 mg, 0.63 mmol) in 20 ml Toluol wird AlMe_3 (0.63 ml 2 M Lösung in Toluol, 1.26 mmol) bei -78 °C innerhalb von ca. 5 Minuten getropft. Nach der Zugabe wird die Mischung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum abdestilliert. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus warmem CH_2Cl_2 wird $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{AlMe}_3\}_2]$ (**41**) in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge und Lagern bei -30 °C kann mehr Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 120 mg (27%)

EA	berechnet: C 53.84%, H 8.47% gefunden: C 53.09%, H 8.04%
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -0.51$ (s, 18 H, AlMe_3), 1.25 (s, 36 H, CCH_3), 5.49 (t, $^4J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.93 (d, $^4J(\text{H,H})$ $= 2.4$ Hz, 4 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 109.1$ (t, 2 P, $^1J(\text{P,P}) = 200$ Hz, Zr-P-Al), -206.2 (t, 2 P, $^1J(\text{P,P}) = 200\text{Hz}$, Zr-P-P)

4.21 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (**42a**)

Zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (300 mg, 0.53 mmol) in 30 ml Hexan wird festes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (192 mg, 0.53 mmol) gegeben. Die Mischung wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich etwas Niederschlag; die Lösung ist tiefrot gefärbt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung (SiO_2 , 20×3 cm) des Produktgemischs kann mit Hexan/ CH_2Cl_2 (20:1) eine dunkelrote Bande eluiert werden, aus der **42a** nach Umkristallisation des Rückstands aus CH_2Cl_2 in Form von dunkelbraunen Kristallen erhalten wird.

Ausbeute: ca. 50 mg (13%)

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung enthält neben **42a** noch das Isomer **42b**, das jedoch nicht isoliert werden konnte.

Analytische Daten für **42a**:

EA	berechnet: C 48.85%, H 5.74%, gefunden: C 48.53%, H 5.61%
IR (Toluol)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2049 (m), 1982 (s), 1956 (vs), 1943 (vs)
MS (FD)	m/z = 736 (M^+ , 100%)
^1H-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.04 (s, 18 H, CCH_3), 1.24 (s, 18 H, CCH_3), 5.30 (d, br, $^4J(\text{H},\text{H})$ = 1.4 Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.43 (s, br, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.51 (d, br, $^4J(\text{H},\text{H})$ = 2.0 Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.76 (s, br, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$)
^{31}P-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 230.9 (dd, 2 P, $^1J(\text{P},\text{P})$ = 143, 265 Hz, Zr-P), -75.0 (td, 1 P, $^1J(\text{P},\text{P})$ = 265, 119 Hz, Zr-P-P-Fe), -250.0 (dt, 1 P, $^1J(\text{P},\text{P})$ = 143, 119 Hz, Zr-P-P)
42b:	
^{31}P-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 165.8 (t, $^1J(\text{P},\text{P})$ = 196 Hz, 1 P, Zr-P), 77.0 (t, $^1J(\text{P},\text{P})$ = 220 Hz, 1 P, Zr-P-Fe), -196.2 (dd, $^1J(\text{P},\text{P})$ = 196, 220 Hz, 2 P, Zr-P-P)

4.22 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**43b**) und $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (**44**)

Eine Lösung von $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}]$ (286 mg, 1.40 mmol) in 50 ml THF wird 2,5 h mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Danach wird die entstandene Lösung von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{thf})]$ zu festem $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (400 mg, 0.70 mmol) gegeben. Die Mischung wird 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird der Rückstand über SiO_2 chromatographiert (20×3 cm). Mit Hexan/ CH_2Cl_2 wird eine gelbe Fraktion eluiert, die die Edukte enthält. Darauf folgt mit dem gleichen Laufmittelgemisch eine kirschrote Fraktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**43b**). Anschließend kann eine dunkelbraune Fraktion eluiert werden, die $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (**44**) enthält.

Ausbeute an **43b**: 208 mg (39%)

Ausbeute an **44**: 186 mg (28%)

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung enthält neben **43b** und **44** weiterhin das Isomer **43a**, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Das Verhältnis der Verbindungen **43a**:**43b**:**44** in diesem Spektrum beträgt ca. 1:10:0.5.

Analytische Daten für **43b**:

EA	berechnet: C 53.15%, H 6.35% gefunden: C 52.84%, H 6.50%
IR (CH_2Cl_2)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 1941 (s), 1881 (s)
MS (EI)	m/z = 744.0 (M^+ , 5%), 688.1 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 4%)
^1H-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.10 (s, 18 H, CCH_3), 1.27 (s, 18 H, CCH_3), 4.27 (d, $^3J(\text{P}, \text{H})$ = 2.2 Hz, 5 H, Cp), 5.30 (s, br, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.53 (s, br, 3 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.83 (s, br, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$)
^{31}P-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 220.5 (dd, 2 P, $^1J(\text{P}, \text{P})$ = 258, 145 Hz, Zr-P), -22.8 (td, 1 P, $^1J(\text{P}, \text{P})$ = 258, 112 Hz, Zr-P-P-Mn), -258.7 (td, 1 P, $^1J(\text{P}, \text{P})$ = 145, 112 Hz, Zr-P-P)

43a:

^{31}P-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 292.8 (t, $^1J(\text{P}, \text{P})$ = 187 Hz, 1 P, Zr-P-Mn), 100.1 (t, $^1J(\text{P}, \text{P})$ = 220 Hz, 1 P, Zr-P), -197.9 (dd, $^1J(\text{P}, \text{P})$ = 220,
--	--

187 Hz, 2 P, Zr-P-P)

Analytische Daten für **44**:

EA	berechnet: C 52.12%, H 5.69%, gefunden: C 52.51%, H 5.84%
IR (CH ₂ Cl ₂)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹] = 1939 (s), 1882 (s)
MS (EI)	m/z = 920 (13%) M ⁺ , 863.8 (M ⁺ -2 CO, 5%), 744.5 (M ⁺ -Mn(CO) ₂ Cp, 2%), 687.5 (M ⁺ -Mn(CO) ₂ Cp-2 CO, 3%)
¹H-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = 1.21 (s, br, 36 H, CCH ₃), 4.75 (s, br, 10 H, Cp), 5.72 (s, br, 2 H, C ₅ H ₃ ^t Bu ₂), 5.88 (s, br, 4 H, C ₅ H ₃ ^t Bu ₂)
³¹P-NMR (CD ₂ Cl ₂)	δ [ppm] = 252.3 (t, 2 P, ¹ J(P,P) = 205 Hz, Zr-P), -76.5 (t, 2 P, ¹ J(P,P) = 205 Hz, Zr-P-P)

4.23 Darstellung von [(Cp'''Co)}₂(μ,η^{2:2}-P₂)₂] (**19**)

Eine Lösung von [Cp''₂Zr(η²-P₄)] (**14**) (100 mg, 0.176 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von [Cp'''CoCl]₂ (115 mg, 0.176 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ pipettiert. Die Reaktionsmischung wird anschließend 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird der dunkelbraune Rückstand über Al₂O₃ chromatographiert (10 x 1.5 cm, gepackt mit Toluol). Als einzige Fraktion wird mit CH₂Cl₂ das Produkt **19** eluiert, das nach dem Entfernen des Lösungsmittels als dunkelbrauner Feststoff im Kolben verbleibt.
Ausbeute: 71 mg (57%)

MS (EI)	m/z = 708.5 (M ⁺ , 100%)
³¹P-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -47.1 (s)

4.24 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**45**)

Eine Lösung von $[\text{Cp}^*\text{CoCl}]_2$ (80.7 mg, 0.176 mmol) in 7 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (100 mg, 0.176 mmol) in 7 ml CH_2Cl_2 pipettiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird das entstandene Nebenprodukt $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ mehrmals mit je 40 ml Pentan extrahiert. **45** verbleibt als dunkelbraunes Pulver in genügender Reinheit im Schlenk.

Ausbeute: ca. 86 mg (95%)

MS (EI) $m/z = 511.9$ (M^+ , 48%)

^{31}P -NMR (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}] = -16.2$ (s)

4.25 Darstellung von $[(\text{Cp}^+\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ (**46**)

($\text{Cp}^+ = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$)

Eine Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (128 mg, 0.226 mmol) in 5 ml Toluol wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von $[\text{Cp}^+\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$ (111 mg, 0.226 mmol) in 5 ml Toluol pipettiert. Die Mischung färbt sich sofort orangebraun. Anschließend wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird der Rückstand über Al_2O_3 (ca. 10 x 1.5 cm, gepackt mit Hexan) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 kann eine grünbraune Fraktion von **46**, die noch geringfügige Verunreinigungen von $[\text{Cp}''_2\text{ZrI}_2]$ enthält, eluiert werden. Mit THF wird anschließend eine dunkelbraune Fraktion eluiert, in der sich sowohl geringfügige Mengen von **46** als auch Nebenprodukte (nicht identifizierte Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum) befinden. Durch Extraktion des Rückstands der ersten Fraktion mit Toluol kann **46** als dunkelgrünes Pulver isoliert werden.

Ausbeute: ca. 51 mg (84%, bezogen auf $[\text{Cp}^+\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2]$)

MS (EI) $m/z = 539.9$ (M^+ , 100%)

^1H -NMR (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}] = 0.75$ (t, 3 H, C- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.67 (s, 6 H, C- CH_3), 1.69 (s, 6 H, C- CH_3), 2.36 (q, 2 H, C- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

^{31}P -NMR (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}] = -16.3$ (s)

4.26 Darstellung von $[(\text{Cp}'''\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**13**)

Eine Lösung von NaCp''' (200 mg, 0.78 mmol) in 10 ml DME wird bei -30°C mit einem dünnen Teflonschlauch zu einer Suspension von $\text{FeBr}_2\cdot\text{dme}$ (239 mg, 0.78 mmol) in 10 ml DME gegeben. Anschließend wird die Mischung zwei Stunden bei -30°C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wird der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen und eine Stunde gerührt. Nach dem Absetzen des Niederschlags von NaBr wird die rote Lösung von $[\text{Cp}'''\text{FeBr}]_2$ abdekantiert, mit $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (100 mg, 0.176 mmol) versetzt und eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene rotbraune Lösung wird trocken gezogen. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und mehrere Male mit etwa dem gleichen Volumen an CH_3CN ausgeschüttelt. Nachdem die CH_3CN -Phase, die das Zirkonocenhalogenid $[\text{Cp}''_2\text{ZrBr}_2]$ enthält, abdekantiert wurde, verbleibt $[(\text{Cp}'''\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**13**) nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum als rotbraunes Pulver in genügender Reinheit.

Ausbeute: ca. 115 mg (ca. 93%)

MS (EI) $m/z = 702.0$ (M^+ , 100%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}] = 92.2$ (s, br)

4.27 Darstellung von $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ (**8**)

Eine Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (200 mg, 0.35 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 wird zu einer Lösung von $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ (306 mg, 0.70 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 pipettiert. Die entstandene Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf ca. 5 ml eingengt. Die konzentrierte Lösung wird mit CH_2Cl_2 über Al_2O_3 (ca. 10×1.5 cm, gepackt mit Toluol) gewaschen und anschließend bis zur Trockene eingengt. **8** verbleibt als rotbraunes Pulver im Schlenk.

Ausbeute: 270 mg (0.62 mmol, 88%)

MS (FD) $m/z = 496.1$ (M^+ , 92%), 440.1 ($\text{M}^+ - 2 \text{ CO}$, 100%), 412.1 ($\text{M}^+ - 3 \text{ CO}$, 16 %), 384.0 ($\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$, 2 %)

^{31}P -NMR (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}] = -44.1$ (s)

4.28 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) und $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (**47**)

$\text{NaCp}^{\text{***}}$ (259 mg, 1.01 mmol) und $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ (312 mg, 1.01 mmol) werden zusammen in einen Schlenk eingewogen und mit 20 ml THF versetzt. Die entstandene tiefrote Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von $[\text{Cp}^{\text{**}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (430 mg, 0.76 mmol) in 10 ml THF über einen Teflonschlauch zugegeben. Die resultierende dunkelbraune Mischung wird weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand über Al_2O_3 chromatographiert (42 x 2 cm, gepackt mit Pentan). Mit Pentan als Laufmittel wird zuerst $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) und als zweite Fraktion $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (**47**) eluiert. Kristalle von **21** werden aus einer Pentanlösung von **21** durch Verdampfung des Lösungsmittels an Luft erhalten (siehe auch 4.9.4). **47** kristallisiert aus der eingeeengten Pentan-Fraktion bei -28°C in der Tiefkühltruhe innerhalb weniger Tage.

Ausbeute an **21**: 49 mg (17%, eluierte Fraktion, berechnet für ein Molekül **21** pro Molekül **14**)

Ausbeute an **47**: 135 mg (25%, eluierte Fraktion, bezogen auf **14**)

Analytische Daten für **21**:

EA	berechnet: C 53.17%, H 7.35%, gefunden: C 53.17%, H 7.83%
MS (EI)	$m/z = 384$ (M^+ , 55%), 369 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 48%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1.05$ (9 H, s, CCH_3), 1.22 (18 H, s, CCH_3), 5.32 (2 H, s, $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3$)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = -163.5$ (s)
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 30.29$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.42 (s, CH_3), 32.53 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.82 (s, CH_3), 86.25 (s, CH), 119.09 (C- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 120.00 (C- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Analytische Daten für **47**:

EA	berechnet: C 57.67%, H 8.26%, gefunden: C 57.34%, H 8.37%
-----------	--

MS (FD)	$m/z = 706.2$ (M^+ , 81%), 644.3 (M^+-2P , 99%)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 1.38$ (9 H, s, CCH_3), 1.48 (18 H, s, CCH_3), 5.37 (2 H, s, $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3$)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 68.2$ (s)
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)	$\delta[\text{ppm}] = 31.69$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.15 (s, CH_3), 33.46 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.05 (s, CH_3), 92.33 (s, CH), 117.66 (C- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 118.67 (C-C(CH_3) $_3$)

4.29 Darstellung von $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P})_4]_2$ (**48**)

Eine Lösung von NaCp''' (340.4 mg, 1.21 mmol) in 10 ml THF wird zu einer Suspension von $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ (375 mg, 1.21 mmol) in 10 ml THF pipettiert. Die entstandene rote Lösung von $[\text{Cp}'''\text{NiBr}]_2$ wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (200 mg, 0.35 mmol) in 10 ml THF über einen Teflonschlauch zugegeben, woraufhin ein Farbumschlag nach dunkelbraun stattfindet. Die Reaktionsmischung wird weitere zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Pentan aufgenommen und anschließend über Kieselgur filtriert. Aus dem eingedampften Filtrat kristallisiert $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P})_4]_2$ (**48**) innerhalb weniger Tage bei -28°C in der Tiefkühltruhe.

Ausbeute: 131 mg (33%, bezogen auf $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$)

EA	berechnet: C 53.79%, H 7.70%, gefunden: C 53.88%, H 8.04%
MS (FD)	$m/z = 1138.1$ ($1/2 M^+$, 25%), 708.6 ($1/2 M^+ - \text{NiCp}''' - \text{Ni-Br}$, 99%)
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	$\delta[\text{ppm}] = 1.32$ (54 H, s, CCH_3), 1.56 (108 H, s, CCH_3), 5.28 (12 H, s, br, $\text{C}_5\text{H}_2^t\text{Bu}_3$)
$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6, 25^\circ\text{C}$)	$\delta[\text{ppm}] = 168.9$ (s, br), 113.0 (s, br)
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2)	25°C : $\delta[\text{ppm}] = 169.3$ (s, br (HWB = 423.0 Hz), 3 P), 113.6 (q, 1 P) -60°C : $\delta[\text{ppm}] = 168.3$ (d, 3 P, $^2J(\text{P,P}) = 18.3$ Hz), 115.3 (q, 1 P, $^2J(\text{P,P}) = 18.3$ Hz)

4.30 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{P}_3\text{C}^t\text{Bu})]$ (**49**), $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$ (**50**) und $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$ (**51**)

$[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) (661 mg, 1.16 mmol) und ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ (130 mg, 1.30 mmol) werden in 30 ml Toluol gelöst und neun Tage bei Unterdruck in einem geschlossenen Spindelschlenk bei 90°C unter Sieden gerührt. Während dieser Zeit werden fünf zusätzliche Portionen ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ (100 mg, 1.00 mmol) in ungefähr gleichen Zeitabständen zu der Mischung hinzugefügt (Am Tag nach dem Beginn der Umsetzung wird die erste Portion zugegeben. Die nächsten Portionen werden jeweils an den folgenden Tagen hinzugefügt, wobei ein Mal ein größerer Zeitabstand auftritt). Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und im Kühlschrank bei +4°C aufbewahrt. Nach zwei Tagen können braune Kristalle von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**50**) isoliert werden. Alternativ können Kristalle von **50** nach dem gleichen Verfahren unter Verwendung von Et_2O erhalten werden. Das Lösungsmittel wird von der Mutterlauge abdestilliert; der Rückstand wird in wenig Hexan aufgenommen und über Kieselgel chromatographiert (ca. 10 x 1.5 cm, gepackt mit Hexan). Mit Hexan kann eine gelbe Fraktion eluiert werden, die $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$ (**51**) und $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{C}^t\text{Bu})]$ (**49**) enthält. Bei Aufbewahrung dieser Fraktion im Kühlschrank bei +4°C kristallisiert $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$ (**51**) innerhalb weniger Tage als gelbe Kristalle.

Ausbeute an **49**: 72 mg (10%, laut ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der eluierten Fraktion in Bezug auf den Gesamtgehalt von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ des Ansatzes)
 Ausbeute an **50**: 278 mg (26%, aus CH_2Cl_2 kristallisiert)
 Ausbeute an **51**: 145 mg (20%, laut ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der eluierten Fraktion in Bezug auf ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$)

Analytische Daten für $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{C}^t\text{Bu})]$ (**49**):

MS (FD) $m/z = 606$ (16%, $[\text{M}]^+$)
 ${}^{31}\text{P}$ -NMR (C_6D_6) $\delta[\text{ppm}] = 179.7$ (d, ${}^1J(\text{P},\text{P}) = 185\text{ Hz}$, 2 P, Zr-P), -236.5 (t, ${}^1J(\text{P},\text{P}) = 185\text{ Hz}$, 1 P, Zr-P-P)

Analytische Daten für $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$ (**50**):

EA berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{P}_6\text{Zr}\cdot 0.92\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 52.28; H, 7.34

gefunden: C, 52.12; H 7.41

MS (EI)

$m/z = 768$ (100%, $[M]^+$)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)

$\delta[\text{ppm}] = 1.01$ (s, 18 H, CCH_3), 1.23 (s, 18 H, CCH_3), 1.36 (s, 18 H, CCH_3), 5.32 (d, $J = 2.6$ Hz, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 5.50 (t, $J = 2.6$ Hz, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7.29 (m, 2 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$), 7.95 (m, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}_2$)

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)

$\delta[\text{ppm}] = 115.2$ (m, 2 P, P_A), 41.8 (m, 2 P, P_M), -45.4 (td, 1 P, P_X), -51.0 (dt, 1 P, P_Y), $^2J(\text{A,A}') = -4.8$ Hz, $^1J(\text{A,M}) = -352.8$ Hz, $^2J(\text{A,M}') = 40.8$ Hz, $^1J(\text{A,X}) = -293.9$ Hz, $^2J(\text{A,Y}) = 20.8$ Hz, $^1J(\text{M,M}') = -103.0$ Hz, $^2J(\text{M,Y}) = 15.9$ Hz, $^1J(\text{X,Y}) = -276.1$ Hz
AA'MM'XY Spinsystem ($\text{P}_A, \text{P}_{A'} = \text{P1}, \text{P3}$; $\text{P}_M, \text{P}_{M'} = \text{P4}, \text{P5}$; $\text{P}_X = \text{P2}, \text{P}_Y = \text{P6}$). Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation des Spektrums erhalten.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)

$\delta[\text{ppm}] = 147.6$ (s, Cp), 144.6 (s, Cp), 117.6 (d, $J(\text{P,C}) = 23$ Hz, CH), 112.0 (m, CH), 106.7 (s, CH), 101.8 (s, CH), 100.5 (m, br, $\text{P-C-C}(\text{CH}_3)_3$), 37.7 (m, $\text{P-C-C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 (s, $\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_3$), 33.7 (s, $\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_3$), 32.9 (d, $J(\text{P,C}) = 7$ Hz, $\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_3$), 32.3 (m, $\text{P-C-C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 (s, $\text{Cp-C}(\text{CH}_3)_3$)

Analytische Daten für $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$ (**51**):

MS (EI)

$m/z = 462$ (100%, $[M]^+$)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)

$\delta[\text{ppm}] = 1.09$ (s, 9 H, CCH_3), 1.23 (s, 9 H, CCH_3), 1.31 (s, 9 H, CCH_3), 1.48 (s, 9 H, CCH_3)

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)

$\delta[\text{ppm}] = 332.9$ (dm, 1 P, $\text{P}_A = \text{P4}$), 100.3 (dm, 1 P, P_D), 86.4 (dm, 1 P, P_E), 49.3 (dm, 1 P, P_F), -60.3 (dm, 1 P, P_P), -84.8 (dm, 1 P, P_Q), $^1J(\text{A,D}) = 255.7$ Hz, $^2J(\text{A,E}) = -32.1$ Hz, $^3J(\text{A,F}) = 25.3$ Hz, $^3J(\text{A,P}) = -0.002$ Hz, $^3J(\text{A,Q}) = 5.2$ Hz, $^2J(\text{D,E}) = 22.0$ Hz, $^3J(\text{D,F}) = -6.5$ Hz, $^2J(\text{D,P}) = 39.1$ Hz, $^2J(\text{D,Q}) = -4.1$ Hz, $^1J(\text{E,F}) = 239.5$ Hz, $^3J(\text{E,P}) = -14.9$ Hz, $^2J(\text{E,Q}) = 26.5$ Hz, $^2J(\text{F,P}) = 9.8$ Hz, $^2J(\text{F,Q}) = -11.2$ Hz, $^1J(\text{P,Q}) = 160.9$ Hz; ADEFPQ Spinsystem ($\text{P}_A = \text{P4}$, $\text{P}_D = \text{P5}$, $\text{P}_E = \text{P1}$, $\text{P}_F = \text{P1}'$, $\text{P}_P = \text{P3}$, $\text{P}_Q = \text{P2}$). Die Kopplungskonstanten wurden aus der Simulation des

Spektrums erhalten.

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die Einkristallbeugungsexperimente wurden von Dr. Manfred Zabel (Röntgenographische Abteilung der Universität Regensburg), Dr. Alexander Virovets, Dr. Eugenia Peresypkina und Dmitry Piryazev (alle Nikolaev-Institut für Anorganische Chemie, Novosibirsk, Russland) durchgeführt. Hierfür wurde ein OXFORD Diffraction Gemini R Ultra CCD-Diffraktometer verwendet, das eine Cu-K $_{\alpha}$ - und eine Mo-K $_{\alpha}$ -Feinfokus-Röntgenquelle besitzt (Mo-K $_{\alpha}$: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Cu-K $_{\alpha}$: $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Es wurde entweder eine semi-empirische (multi-scan)^[171] oder eine analytische^[172] Absorptionskorrektur durchgeführt. Bei einigen Cu-Messungen war Θ_{\max} aufgrund der Software und der Zweistrahl-Geometrie begrenzt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit den Programmsystemen SIR-97^[173] oder SHELXS-97^[174]. Die Verfeinerungen wurden mit dem Programm SHELXL-97^[174] vorgenommen. Mit dem Programm Diamond 3.0^[175] wurden die Abbildungen der Molekülstrukturen angefertigt.

5.2 [Cp*Ni(μ_3 -P)]₄ (23)

[Cp*Ni(μ_3 -P)]₄ (**23**) kristallisiert in Form von dunkelbraun-violetten Prismen. Die Lage der C-, Ni-, und P-Atome wurde anisotrop verfeinert. Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte die Struktur nicht zu guten *R*-Werten hin verfeinert werden.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₄₀ H ₆₀ Ni ₄ P ₄
Molekulargewicht [g/mol]	899.52
Kristalldimensionen [mm]	0.10 x 0.09 x 0.08
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 10.9933(1) \text{ \AA}$ $b = 11.1047(4) \text{ \AA}$ $c = 18.4701(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 82.099(1)^\circ$ $\beta = 81.316(1)^\circ$ $\gamma = 66.597(1)^\circ$ $V = 2038.1(1) \text{ \AA}^3$
<i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.446
Röntgenquelle	Cu
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	3.748
Messbereich θ [°]	4.35 - 51.57
Gemessene Reflexe	10811
Unabhängige Reflexe	4018 ($R_{\text{int}} = 0.017$)
Absorptionskorrektur	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.841 / 1.000
Parameter	453
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1259 / 0.3385
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.1290 / 0.3394
Min. / Max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	-0.958 / 2.868

5.3 [Cp^{'''}Fe(CO)₂I] (25)

[Cp^{'''}Fe(CO)₂I] (25) kristallisiert in Form von großen orangen Nadeln. Die Lage der C-, Fe-, O-, und I-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₁₉ H ₂₉ FeIO ₂
Molekulargewicht [g/mol]	472.17
Kristalldimensionen [mm]	0.29 x 0.03 x 0.01
Messtemperatur [K]	103(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁
Zelldimensionen	<i>a</i> = 15.298(5) Å <i>b</i> = 10.464(3) Å <i>c</i> = 12.414(2) Å <i>V</i> = 1987.1(9) Å ³
<i>Z</i>	2
Flack-Parameter	0.002(9)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.578
Röntgenquelle	Cu
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	18.325
Messbereich θ [°]	3.554 - 51.03
Gemessene Reflexe	5092
Unabhängige Reflexe	1811 (<i>R</i> _{int} = 0.063)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.188 / 1.334
Parameter	208
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0378 / 0.0581
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0731 / 0.0606
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.453 / 0.733

5.4 [$\{\text{Cp}'''(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)$] (26)

$[\{\text{Cp}'''(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)]$ (26) kristallisiert in Form von dunkelbraunen Nadeln. Die Lage der C-, Co-, O-, P- und Fe-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{P}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	1185.27
Kristalldimensionen [mm]	0.27 x 0.09 x 0.07
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zelldimensionen	$a = 10.0351(2) \text{ \AA}$ $b = 20.2508(5) \text{ \AA}$ $c = 26.2400(5) \text{ \AA}$ $\beta = 99.668(2)^\circ$ $V = 5256.7(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
Flack-Parameter	-0.012(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.498
Röntgenquelle	Cu
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	11.713
Messbereich θ [°]	2.77 - 66.50
Gemessene Reflexe	11828
Unabhängige Reflexe	5836 ($R_{\text{int}} = 0.041$)
Absorptionskorrektur	analytisch
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.262 / 0.593
Parameter	604
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0300 / 0.0731
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0345 / 0.0745
Min. / Max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	-0.351 / 0.545

5.5 [$\{\text{Cp}'''(\text{CO})_2\text{Fe}\}\{\text{Cp}'''(\text{CO})\text{Fe}\}(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)(\text{CuI})\}_2$ (**27**)

$[\{\text{Cp}'''(\text{CO})_2\text{Fe}\}\{\text{Cp}'''(\text{CO})\text{Fe}\}(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)(\text{CuI})]_2$ (**27**) kristallisiert in Form von braunen Plättchen mit 1.4 Molekülen CH_2Cl_2 pro Formeleinheit. Die Lage der C-, Cu-, Fe-, I-, O- und P-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	$\text{C}_{74}\text{H}_{116}\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{I}_2\text{O}_6\text{P}_8 \cdot 1.4 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	2078.58
Kristalldimensionen [mm]	0.12 x 0.08 x 0.05
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}$
Zelldimensionen	$a = 21.359(2) \text{ \AA}$ $c = 10.489(1) \text{ \AA}$ $V = 4784.8(9) \text{ \AA}^3$
Z	4
Flack-Parameter	0.145(9)
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.443
Röntgenquelle	Cu
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm^{-1}]	12.618
Messbereich θ [$^\circ$]	2.93 - 51.23
Gemessene Reflexe	10862
Unabhängige Reflexe	4671 ($R_{\text{int}} = 0.109$)
Absorptionskorrektur	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.313 / 0.571
Parameter	470
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0581 / 0.1175
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0952 / 0.1297
Min. / Max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	-0.512 / 0.491

5.6 [Cp''Ni(μ_3 -P)]₄ (**29**)

[Cp''Ni(μ_3 -P)]₄ (**29**) kristallisiert in Form von schwarzen Plättchen. Die Lage der C-, P- und Ni-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₅₂ H ₈₄ Ni ₄ P ₄
Molekulargewicht [g/mol]	1067.83
Kristalldimensionen [mm]	0.14 x 0.12 x 0.02
Messtemperatur [K]	150(1)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 10.782(3) \text{ \AA}$ $b = 10.797(2) \text{ \AA}$ $c = 23.868(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 102.809(13)^\circ$ $\beta = 96.158(19)^\circ$ $\gamma = 90.085(19)^\circ$ $V = 2692.9(11) \text{ \AA}^3$
<i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.317
Röntgenquelle	Cu
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	2.918
Messbereich θ [°]	3.82 - 56.42
Gemessene Reflexe	44034
Unabhängige Reflexe	7050 ($R_{\text{int}} = 0.029$)
Absorptionskorrektur	analytisch
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.717 / 0.940
Parameter	565
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0343 / 0.0836
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0439 / 0.0889
Max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	-0.240 / 0.358

5.7 [Cp^{'''}Ni(η^3 -P₃)] (21)

[Cp^{'''}Ni(η^3 -P₃)] (**21**) kristallisiert in Form von orangen Parallelepipeden. Die Lage der C-, P- und Ni-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₁₇ H ₂₉ NiP ₃
Molekulargewicht [g/mol]	385.00
Kristalldimensionen [mm]	0.29 x 0.17 x 0.15
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 9.2723(1) Å <i>b</i> = 14.5935(1) Å <i>c</i> = 14.5272(2) Å β = 105.94(0)° <i>V</i> = 1890.1(5) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.353
Röntgenquelle	Cu
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	3.798
Messbereich θ [°]	4.38 - 62.36
Gemessene Reflexe	28151
Unabhängige Reflexe	2978 (<i>R</i> _{int} = 0.010)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.228 / 1.000
Parameter	277
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0224 / 0.0600
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0237 / 0.0609
Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.248 / 0.288

5.8 [(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η^{3:3}-P₃)] (31)

[(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η^{3:3}-P₃)] (**31**) kristallisiert in Form von gelben Plättchen. Die Lage der Ni-, C-, und P-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₄ H ₅₈ Ni ₂ P ₃
Molekulargewicht [g/mol]	677.09
Kristalldimensionen [mm]	0.23 x 0.07 x 0.02
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 12.1989(13) \text{ \AA}$ $b = 12.872(1) \text{ \AA}$ $c = 13.3149(16) \text{ \AA}$ $\alpha = 66.962(9)^\circ$ $\beta = 71.633(10)^\circ$ $\gamma = 71.470(8)^\circ$ $V = 1780.2(3) \text{ \AA}^3$
<i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.263
Röntgenquelle	Cu
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	2.725
Messbereich θ [°]	3.69 - 62.08
Gemessene Reflexe	9022
Unabhängige Reflexe	5044 ($R_{\text{int}} = 0.070$)
Absorptionskorrektur	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.713 / 1.000
Parameter	370
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0514 / 0.1199
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0822 / 0.1368
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.472 / 0.717

5.9 [(Cp^{'''}Ni)₃(μ₃-P)(μ_{3,η}⁶-P₄)] (32)

[(Cp^{'''}Ni)₃(P₅)] (32) kristallisiert in Form von dünnen schwarzen Nadeln. Die Lage der C-, Ni-, und P-Atome wurde anisotrop verfeinert. Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte die Struktur nicht zu guten *R*-Werten hin verfeinert werden.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₅₁ H ₈₇ Ni ₃ P ₅
Molekulargewicht [g/mol]	1031.13
Kristalldimensionen [mm]	0.55 x 0.01 x 0.01
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 20.0219(19) Å <i>b</i> = 19.863(3) Å <i>c</i> = 27.419(3) Å <i>V</i> = 10904(2) Å ³
<i>Z</i>	8
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.256
Röntgenquelle	Cu
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	2.812
Messbereich Θ [°]	3.91 - 40.51
Gemessene Reflexe	6615
Unabhängige Reflexe	2911 (<i>R</i> _{int} = 0.135)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.312 / 1.000
Parameter	304
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1226 / 0.2057
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.2202 / 0.2357
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.405 / 0.444

5.10 [Co(CO)₃(η^1 -{Co(CO)₃}₃P)₂] (33)

[Co(CO)₃(η^1 -{Co(CO)₃}₃P)₂] (**33**) kristallisiert in Form von grünen Rauten mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Lage der C-, O-, Co- und P-Atome wurde anisotrop verfeinert. Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnte die Struktur nicht zu guten *R*-Werten hin verfeinert werden.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₂₁ Co ₇ O ₂₁ P ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1062.66
Kristalldimensionen [mm]	0.16 x 0.05 x 0.03
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	<i>a</i> = 42.403(3) Å <i>b</i> = 9.3690(4) Å <i>c</i> = 33.1005(17) Å β = 96.004(7)° <i>V</i> = 13054.6(13) Å ³
<i>Z</i>	16
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.163
Röntgenquelle	Cu
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	28.904
Messbereich θ [°]	3.20 - 52.13
Gemessene Reflexe	15967
Unabhängige Reflexe	6475 (<i>R</i> _{int} = 0.110)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.231 / 1.000
Parameter	499
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0832 / 0.1868
<i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.2446 / 0.2429
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.856 / 1.455

5.11 [(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η^{3:3}-As₄)] (35)

[(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η^{3:3}-As₄)] (**35**) kristallisiert in Form von dunkelroten Plättchen. Die Lage der C-, Ni-, und As-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₄ H ₅₈ As ₄ Ni ₂
Molekulargewicht [g/mol]	883.90
Kristalldimensionen [mm]	0.19 x 0.11 x 0.01
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 13.2399(2) Å <i>b</i> = 18.0280(3) Å <i>c</i> = 15.9869(3) Å <i>β</i> = 103.760(2)° <i>V</i> = 3706.4(1) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.584
Röntgenquelle	Cu
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	5.372
Messbereich Θ [°]	3.44 - 73.17
Gemessene Reflexe	14955
Unabhängige Reflexe	7263 (<i>R</i> _{int} = 0.039)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.611 / 1.000
Parameter	379
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0330 / 0.0804
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0445 / 0.0860
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.573 / 0.898

5.12 [Cp'''Ni(μ_3 -As)]₄ (36)

[Cp'''Ni(μ_3 -As)]₄ (**36**) kristallisiert in Form von dunkelgrünen Prismen. Die Lage der C-, As-, und Ni-Atome wurde anisotrop verfeinert. Die hohe Restelektronendichte ist an den Schweratomen lokalisiert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₇₄ H ₁₃₀ As ₄ Ni ₄
Molekulargewicht [g/mol]	1554.30
Kristalldimensionen [mm]	0.21 x 0.10 x 0.05
Messtemperatur [K]	121(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	$a = 24.9198(3) \text{ \AA}$ $b = 12.6147(1) \text{ \AA}$ $c = 24.8237(3) \text{ \AA}$ $\beta = 93.13^\circ$ $V = 7791.9(5) \text{ \AA}^3$
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.325
Röntgenquelle	Cu
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	3.231
Messbereich θ [°]	3.55 - 51.63
Gemessene Reflexe	12361
Unabhängige Reflexe	4235 ($R_{\text{int}} = 0.081$)
Absorptionskorrektur	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.680 / 1.000
Parameter	378
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0530 / 0.1606
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0792 / 0.1717
Min. / Max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	-0.525 / 1.718

5.13 [Cp''₂Zr(η^2 -P₄)] (14)

[Cp''₂Zr(η^2 -P₄)] (**14**) kristallisiert in Form von gelben Rauten. Die Lage der C-, P- und Zr-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₂₆ H ₄₂ P ₄ Zr
Molekulargewicht [g/mol]	569.70
Kristalldimensionen [mm]	0.20 x 0.07 x 0.05
Messtemperatur [K]	173(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 14.2085(2) Å <i>b</i> = 13.3942(1) Å <i>c</i> = 16.6782(2) Å β = 114.300(1) <i>V</i> = 2892.84(6) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.308
Röntgenquelle	Cu
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	5.280
Messbereich θ [°]	3.41 - 66.59
Gemessene Reflexe	19396
Unabhängige Reflexe	5006 (<i>R</i> _{int} = 0.027)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.797 / 1.000
Parameter	292
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0271 / 0.0645
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0367 / 0.0677
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.450 / 0.353

5.14 [Cp''₂Zr($\mu, \eta^{2:1}$ -P₄)W(CO)₅] (38)

[Cp''₂Zr($\mu, \eta^{2:1}$ -P₄)W(CO)₅] (**38**) kristallisiert in Form von orangeroten Plättchen. Die Lage der Zr, C-, O-, P- und W-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₁ H ₄₂ O ₅ P ₄ WZr
Molekulargewicht [g/mol]	893.60
Kristalldimensionen [mm]	0.08 x 0.08 x 0.06
Messtemperatur [K]	150(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.740(3) Å <i>b</i> = 17.266(4) Å <i>c</i> = 16.620(3) Å β = 105.99(3)° <i>V</i> = 3514.8(12) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.689
Röntgenquelle	Mo
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	3.785
Messbereich θ [°]	3.33 - 28.94
Gemessene Reflexe	27703
Unabhängige Reflexe	8100 (<i>R</i> _{int} = 0.066)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.892 / 1.098
Parameter	379
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0211 / 0.0445
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0311 / 0.0462
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.926 / 0.665

5.15 [Cp''₂Zr($\mu_3, \eta^{2:1:1}$ -P₄){W(CO)₅}₂] (39)

[Cp''₂Zr($\mu_3, \eta^{2:1:1}$ -P₄){W(CO)₅}₂] (**39**) kristallisiert in Form von orangen Blöcken. Die Lage der C-, Zr-, P, W und O-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₆ H ₄₂ O ₁₀ P ₄ W ₂ Zr
Molekulargewicht [g/mol]	1217.50
Kristalldimensionen [mm]	0.20 x 0.20 x 0.10
Messtemperatur [K]	150(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	$a = 23.8973(16) \text{ \AA}$ $b = 10.9437(13) \text{ \AA}$ $c = 17.598(6) \text{ \AA}$ $\beta = 108.84(4)$ $V = 4355.8(15) \text{ \AA}^3$
Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.857
Röntgenquelle	Cu
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	13.290
Messbereich θ [°]	3.91 - 63.03
Gemessene Reflexe	9154
Unabhängige Reflexe	3451 ($R_{\text{int}} = 0.029$)
Absorptionskorrektur	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.444 / 0.465
Parameter	240
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0323 / 0.0814
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0377 / 0.0828
Min. / Max. Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	-2.167 / 1.227

5.16 [Cp''₂Zr($\mu, \eta^{2:1}$ -P₄)Cr(CO)₅] (40)

[Cp''₂Zr($\mu, \eta^{2:1}$ -P₄)Cr(CO)₅] (**40**) kristallisiert in Form von orangen Plättchen. Die Lage der Zr, C-, O-, P- und Cr-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₁ H ₄₂ CrO ₅ P ₄ Zr
Molekulargewicht [g/mol]	761.75
Kristalldimensionen [mm]	0.06 x 0.08 x 0.08
Messtemperatur [K]	114(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.668(3) Å <i>b</i> = 17.126(4) Å <i>c</i> = 16.499(3) Å β = 105.447(18)° <i>V</i> = 3450.3(13) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.466
Röntgenquelle	Cu
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	7.125
Messbereich θ [°]	3.79 - 51.23
Gemessene Reflexe	13184
Unabhängige Reflexe	3704 (<i>R</i> _{int} = 0.066)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.892 / 1.098
Parameter	379
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0305 / 0.0591
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0655 / 0.0634
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.291 / 0.554

5.17 [Cp''₂Zr(μ₃,η^{2:1:1}-P₄)(AlMe₃)₂] (41)

[Cp''₂Zr(μ₃,η^{2:1:1}-P₄)(AlMe₃)₂] (**41**) kristallisiert in Form von gelb-orangen Plättchen. Die Lage der C-, P-, Al- und Zr-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₂ H ₆₀ Al ₂ P ₄ Zr
Molekulargewicht [g/mol]	713.86
Kristalldimensionen [mm]	0.32 x 0.19 x 0.16
Messtemperatur [K]	110(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	<i>a</i> = 23.853(7) Å <i>b</i> = 9.926(3) Å <i>c</i> = 17.536(4) Å <i>β</i> = 114.70(2) <i>V</i> = 3772.0(19) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.257
Röntgenquelle	Cu
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	4.579
Messbereich Θ [°]	4.08 - 51.17
Gemessene Reflexe	6385
Unabhängige Reflexe	2016 (<i>R</i> _{int} = 0.042)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.672 / 1.239
Parameter	187
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0315 / 0.0729
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0417 / 0.0750
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.416 / 0.382

5.18 [Cp''₂Zr($\mu,\eta^{2:1}$ -P₄)Fe(CO)₄] (42a)

[Cp''₂Zr($\mu,\eta^{2:1}$ -P₄)Fe(CO)₄] (**42a**) kristallisiert in Form von dunkelbraunen Kristallen. Die Lage der Zr, C-, O-, P- und Fe-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₀ H ₄₂ FeO ₄ P ₄ Zr
Molekulargewicht [g/mol]	737.59
Kristalldimensionen [mm]	0.20 x 0.20 x 0.06
Messtemperatur [K]	150(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 10.5101(5) Å <i>b</i> = 20.4771(8) Å <i>c</i> = 15.9760(9) Å β = 100.849(4)° <i>V</i> = 3376.8 (3) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.451
Röntgenquelle	Mo
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.960
Messbereich θ [°]	3.25 - 25.10
Gemessene Reflexe	13943
Unabhängige Reflexe	4940 (<i>R</i> _{int} = 0.021)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.969 / 1.036
Parameter	361
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0238 / 0.0584
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0304 / 0.0596
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.316 / 0.325

5.19 [Cp''₂Zr($\mu, \eta^{2:1}$ -P₄)Mn(CO)₂Cp] (43b)

[Cp''₂Zr($\mu, \eta^{2:1}$ -P₄)Mn(CO)₂Cp] (**43b**) kristallisiert in Form von roten Plättchen. Die Lage der C-, O-, P-, Mn- und Zr-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₃ H ₄₇ MnO ₂ P ₄ Zr
Molekulargewicht [g/mol]	745.75
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 12.487(4) Å <i>b</i> = 17.490(3) Å <i>c</i> = 17.085(4) Å β = 108.56(2)° <i>V</i> = 3537.2(14) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.400
Röntgenquelle	Cu
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	7.240
Messbereich θ [°]	3.72 - 51.18
Gemessene Reflexe	12549
Unabhängige Reflexe	3787 (<i>R</i> _{int} = 0.063)
Parameter	355
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0375 / 0.0581
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0843 / 0.0614
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.415 / 0.469

5.20 [Cp''₂Zr(μ₃, η^{2:1:1}-P₄){Mn(CO)₂Cp}₂] (44)

[Cp''₂Zr(μ₃, η^{2:1:1}-P₄){Mn(CO)₂Cp}₂] (**44**) kristallisiert in Form von violett-schwarzen Prismen. Die Lage der C-, O-, P-, Mn- und Zr-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₄₀ H ₅₂ Mn ₂ O ₄ P ₄ Zr
Molekulargewicht [g/mol]	921.80
Kristalldimensionen [mm]	0.15 x 0.09 x 0.07
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 15.7694(1) Å <i>b</i> = 11.7315(1) Å <i>c</i> = 22.9644(2) Å <i>β</i> = 106.467(1)° <i>V</i> = 4074.13(6) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.503
Röntgenquelle	Cu
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	8.823
Messbereich Θ [°]	2.92 - 62.24
Gemessene Reflexe	19604
Unabhängige Reflexe	6323 (<i>R</i> _{int} = 0.017)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.286 / 1.000
Parameter	472
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0228 / 0.0572
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0260 / 0.0589
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.325 / 0.316

5.21 [(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η^{3:3}-P₄)] (47)

[(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η^{3:3}-P₄)] (**47**) kristallisiert in Form von violett-braunen Plättchen. Die Lage der C-, Ni-, und P-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₄ H ₅₈ Ni ₂ P ₄
Molekulargewicht [g/mol]	708.06
Kristalldimensionen [mm]	0.21 x 0.17 x 0.01
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 13.8516(4) Å <i>b</i> = 15.1569(2) Å <i>c</i> = 19.6161(7) Å <i>β</i> = 118.654(2)° <i>V</i> = 3614.0(2) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.301
Röntgenquelle	Cu
μ(Cu-K _α) [mm ⁻¹]	3.114
Messbereich Θ [°]	2.91 - 66.48
Gemessene Reflexe	16022
Unabhängige Reflexe	6229 (<i>R</i> _{int} = 0.032)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.483 / 0.969
Parameter	379
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0324 / 0.0781
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0449 / 0.0823
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.374 / 0.336

5.22 [(Cp^{'''}Ni)₃{Ni(μ -Br)}(μ_3 -P)₄]₂ (48)

[(Cp^{'''}Ni)₃{Ni(μ -Br)}(μ_3 -P)₄]₂ (**48**) kristallisiert in Form von braunschwarzen Prismen. Die Lage der C-, Br-, P- und Ni-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₁₀₂ H ₁₇₄ Br ₂ Ni ₈ P ₈
Molekulargewicht [g/mol]	2277.50
Kristalldimensionen [mm]	0.15 x 0.12 x 0.07
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen	<i>a</i> = 21.6733(2) Å <i>b</i> = 18.0072(2) Å <i>c</i> = 28.5600(2) Å <i>V</i> = 11146.3(2) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.357
Röntgenquelle	Cu
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	3.661
Messbereich Θ [°]	3.09 - 66.71
Gemessene Reflexe	27966
Unabhängige Reflexe	9614 (<i>R</i> _{int} = 0.023)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.279 / 1.000
Parameter	568
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0305 / 0.0750
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0389 / 0.0784
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-1.012 / 1.457

5.23 [Cp''₂Zr{ η^2 -P₆(C^tBu)₂}] (50)

[Cp''₂ZrP₆(C^tBu)₂] (**50**) kristallisiert in Form von braunen Blöcken. Die Lage der C-, P- und Zr-Atome wurde anisotrop verfeinert.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₃₆ H ₆₀ P ₆ Zr
Molekulargewicht [g/mol]	769.88
Kristalldimensionen [mm]	0.11 x 0.05 x 0.02
Messtemperatur [K]	123(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 11.3140(8) \text{ \AA}$ $b = 12.8676(9) \text{ \AA}$ $c = 15.9722(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 71.074(6)^\circ$ $\beta = 71.675(6)^\circ$ $\gamma = 67.493(7)^\circ$ $V = 1983.3(2) \text{ \AA}^3$
<i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.289
Röntgenquelle	Cu
$\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	4.725
Messbereich θ [°]	3.00 - 62.41
Gemessene Reflexe	12501
Unabhängige Reflexe	6109 ($R_{\text{int}} = 0.110$)
Absorptionskorrektur	multi-scan
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.346 / 0.932
Parameter	406
R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0524 / 0.0991
R_1 / wR_2 (alle Reflexe)	0.0963 / 0.1106
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.498 / 0.618

5.24 [P₆(C^tBu)₄] (51)

[P₆(C^tBu)₄] (**51**) kristallisiert in Form von gelben Plättchen. Die Lage der C- und P-Atome wurde anisotrop verfeinert. In der Festkörperstruktur von **51** kann eine Fehlordnung des Moleküls beobachtet werden. Die Raumgruppe besitzt eine zweizählige Drehachse, die durch die P1-P1'-Bindung führt. Daher sind die Atome P2, P3, P4, P5 und C2 sowie zwei *tert*-Butylgruppen über zwei Positionen fehlgeordnet mit Besetzungsfaktoren von 50%.

Daten der Kristallstrukturuntersuchung:

Summenformel	C ₂₀ H ₃₆ P ₆
Molekulargewicht [g/mol]	462.3
Kristalldimensionen [mm]	0.24 x 0.08 x 0.05
Messtemperatur [K]	123(1)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	<i>a</i> = 19.4779(8) Å <i>b</i> = 7.6023(1) Å <i>c</i> = 17.5919(11) Å <i>β</i> = 110.873(6)° <i>V</i> = 2434.0 (2) Å ³
<i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.262
Röntgenquelle	Cu
<i>μ</i> (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	4.125
Messbereich <i>θ</i> [°]	4.86 - 55.88
Gemessene Reflexe	6917
Unabhängige Reflexe	1575 (<i>R</i> _{int} = 0.059)
Absorptionskorrektur	multi-scan
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.173 / 0.824
Parameter	166
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0581 / 0.1578
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0809 / 0.1678
Min. / Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	-0.252 / 0.531

6 Zusammenfassung

6.1 Untersuchung der Reaktivität von $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**)

Die Photolyse von $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**) mit $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$ ergibt in mäßiger Ausbeute das Cuban $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**23**). Dabei überträgt **11** seine Phosphoratome als P_1 -Bausteine. Bei der Umsetzung von **11** mit vier Äquivalenten MeI entsteht durch Abspaltung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragmenten aus **11** die phosphorfreie Verbindung $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ (**25**), die eine Klavierstuhl-Geometrie aufweist. Die Überschichtung von **11** mit drei Äquivalenten CuI ergibt ein über zwei CuI-Einheiten verbrücktes Dimer von **11**. Dabei bleiben die beiden Monomere von **11** bis auf die Abspaltung jeweils einer CO-Gruppe vollständig intakt. Weiterhin wird bei der Reaktion von **11** mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in guter Ausbeute der P_n -Ligandkomplex $[\{\text{Cp}^{\text{***}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)]$ (**26**) erhalten (Übersicht zu den genannten Reaktionen in Abb. 53).

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, kann **11** sowohl Bausteine zur Synthese neuer Verbindungen liefern als auch durch Öffnung einer P-P-Bindung und Koordination von Übergangsmetallfragmenten selbst als Grundgerüst für einen neuen Komplex dienen. Ausgehend von **11** ist ebenfalls der Aufbau einer dimeren Einheit möglich.

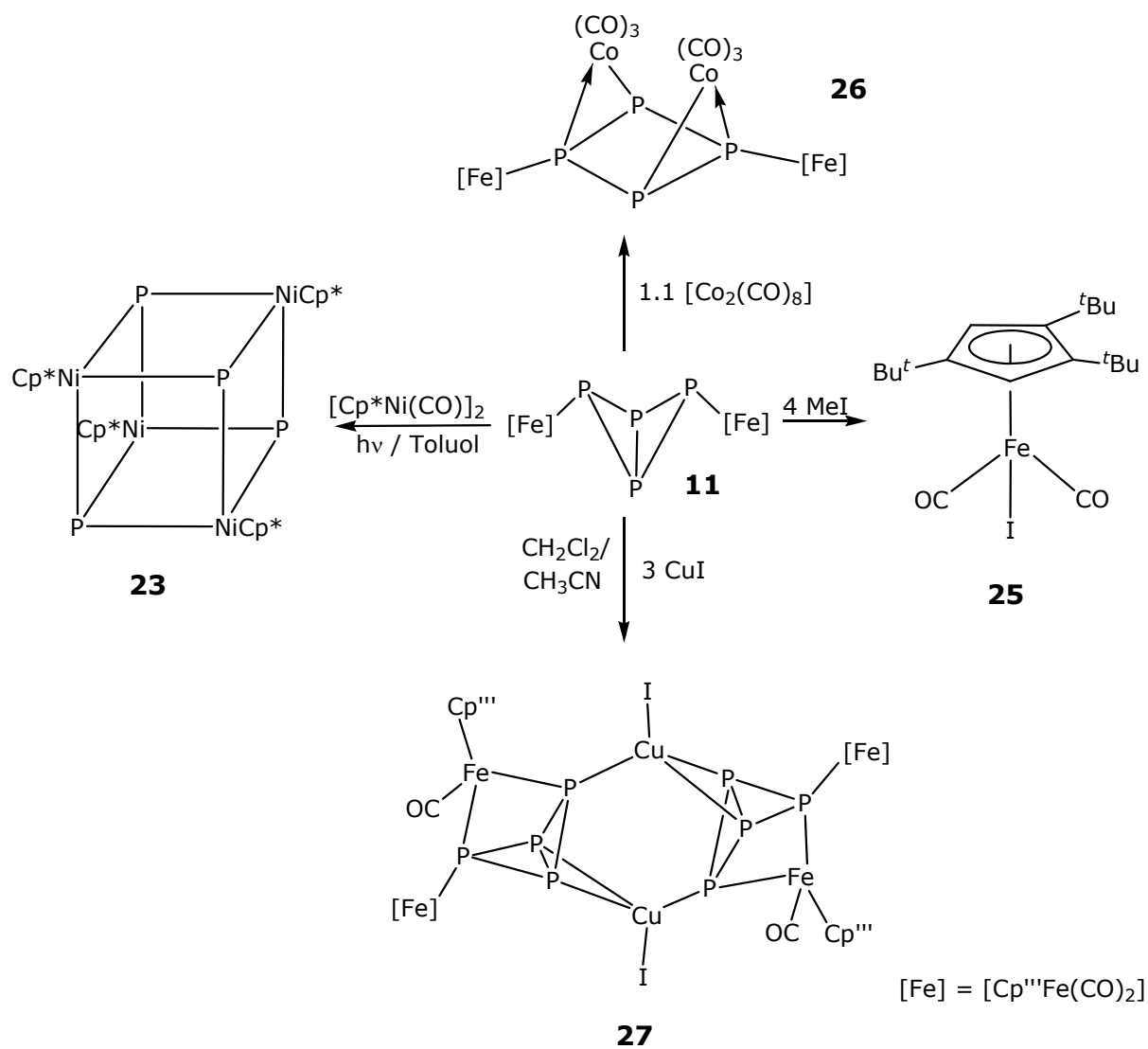


Abb. 53: Übersicht zur Reaktivität von $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**11**)

6.2 Darstellung und Reaktivität von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ ($\text{R} = \text{Cp}''$, Cp''' , Cp^{bn})-Synthese P-, As- und Sb-haltiger Cubane und Prismane

Die Darstellung der *cyclo*- P_3 -Verbindungen $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) bzw. $[\text{Cp}^{\text{bn}} \text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**22**) erfolgt durch die Umsetzung der entsprechenden Nickelcarbonyldimere $[\text{Cp}^{\text{R}} \text{Ni}(\text{CO})]_2$ mit P_4 (Abb. 54). Dabei werden mit steigendem Substitutionsgrad des Cp-Rings höhere Temperaturen benötigt, um die jeweiligen Dimere zur Reaktion zu bringen (160°C (**21**), 190°C (**22**)).

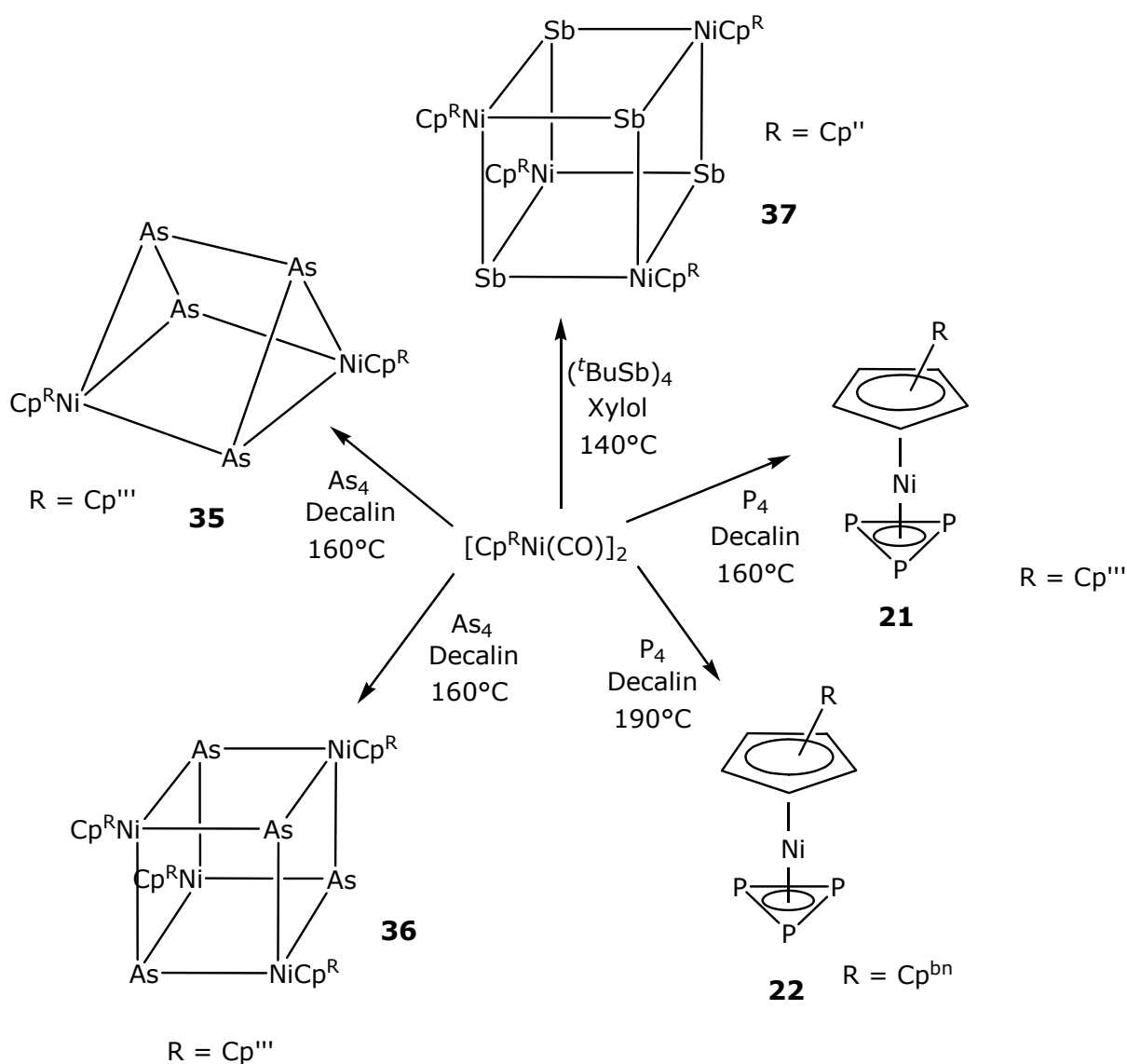
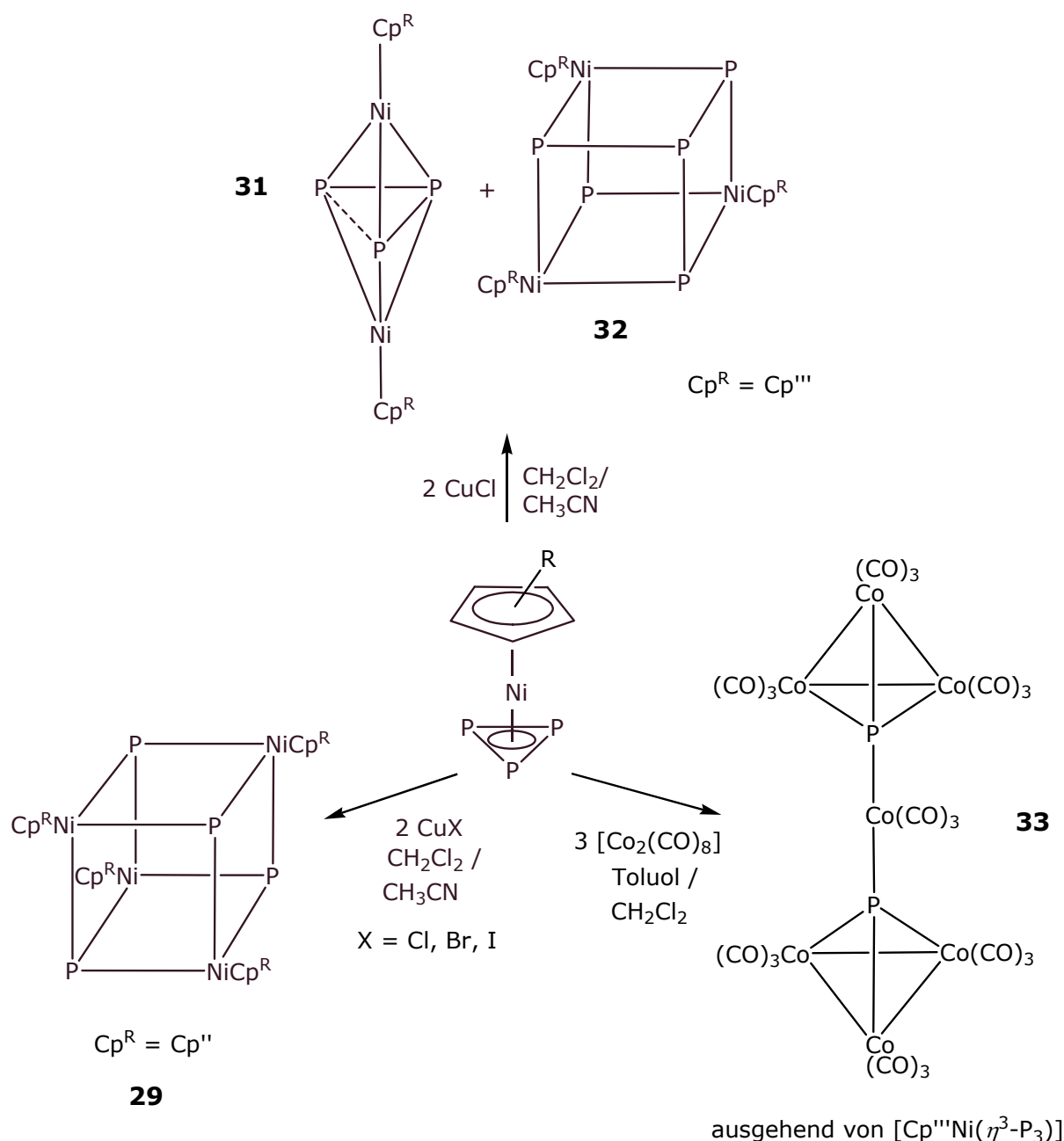


Abb. 54: Übersicht zur Darstellung verschiedener Nickelverbindungen

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) mit As_4 führt hingegen nicht zu der analogen *cyclo*- P_3 -Verbindung $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{As}(\eta^3\text{-P}_3)]$. Statt dessen wird das Prisman $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**35**) gebildet. Bei veränderter Stöchiometrie wird bei der gleichen Umsetzung das Cuban $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu_3\text{-As})]_4$ (**36**) erhalten. Die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) mit $(^t\text{BuSb})_4$ in siedendem Xylol ergibt das Cuban $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu_3\text{-Sb})]_4$ (**37**). **37** stellt das erste Ni-Sb-Cuban dar, das jemals synthetisiert werden konnte. Auch Prismane des Antimons sind nicht bekannt (Übersicht über die genannten Reaktionen in Abbildung 54).

Die Überschichtung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**10**) mit zwei Äquivalenten CuCl , CuBr und CuI führt in geringer Ausbeute zu dem Cuban $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$ (**29**). Bei dieser Reaktion wird der *cyclo*- P_3 -Ring von **10** vollständig gespalten. Bei Verwendung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) werden bei der Überschichtung mit zwei Äquivalenten CuCl der Nickeltripeldeckerkomplex **31** und das Cuban $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_3(\mu_3\text{-P})(\mu_3, \eta^6\text{-P}_4)]$ (**32**) erhalten. Der Komplex **31** stellt den ersten bekannten neutralen Nickeltripeldeckerkomplex mit einem *cyclo*- P_3 -Mitteldeck und aromatischen Ringen im Ober- und Unterdeck dar. Ni-P-Cubane und Ni-As-Cubane vom Typ **29** und **32** sind bereits in der Literatur bekannt, jedoch wurden diese auf dem „klassischen“ Weg der Umsetzung der jeweiligen Nickelcarbonylverbindungen mit P_4 oder As_4 dargestellt. Somit repräsentiert die Synthese von P-Ni-Cubanen durch Überschichtung von P_n -Ligandkomplexen mit Cu(I)-Halogeniden eine neue Syntheseroute. Bei der Überschichtung von $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ entsteht unter vollständiger Fragmentierung des Edukts Verbindung **33**. Überschichtungsreaktionen mit Cu(I)-Halogeniden ausgehend von **22** ergaben keine isolierbaren Verbindungen (Übersicht zu den genannten Reaktion in Abb. 55).

Abb. 55: Übersicht zur Reaktivität von $[\text{Cp}^R \text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$

Somit konnten in der vorliegenden Arbeit sowohl Cubane des Phosphors als auch seiner schwereren Homologen Arsen und Antimon auf so unterschiedlichen Reaktionswegen wie Thermolyse und Umsetzung mit Cu(I)-Halogeniden dargestellt werden. Hiermit wurde auch die literaturbekannte Reihe der Cubane der Gruppe 15 um das fehlende Sb-Analogon erweitert.

6.3 Reaktivität von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) gegenüber Lewis-aciden Verbindungen

Die Umsetzung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) mit einem Äquivalent $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ ergibt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**38**), wobei die Koordination der $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppe ausschließlich an einem zirkongebundenen Phosphoratom auftritt. Die Reaktion mit zwei Äquivalenten $[\text{W}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ führt zu einem Gemisch der einfach substituierten Verbindung **38** und zu dem mit zwei $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmenten substituierten Komplex $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**39**), wobei auch in **39** die Koordination nur an den zirkongebundenen Phosphoratomen stattfindet.

Die Reaktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) mit einem Äquivalent $[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot\text{thf}]$ ergibt das monosubstituierte Addukt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**40**), bei dem die Koordination des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ -Fragments ebenfalls zum größten Teil an einem zirkongebundenen Phosphoratom stattfindet. Nur im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung können geringe Mengen des Isomers mit der Koordination an einem Brückenkopf-Phosphoratom detektiert werden, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Verbindung $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)(\text{AlMe}_3)_2]$ (**41**) wird durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten AlMe_3 mit **14** synthetisiert. Wiederum werden die beiden AlMe_3 -Gruppen ausschließlich durch die zirkongebundenen Phosphoratomen koordiniert.

Zwei unterschiedliche Koordinationsmodi treten bei der Reaktion von **14** mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ auf. Im isolierten und charakterisierten Addukt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (**42a**) wird eine $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Gruppe von einem Brückenkopf-Phosphoratom gebunden; ein Isomer **42b**, das das $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Fragment an einem zirkongebundenen Phosphoratom koordiniert, wird im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet. Bei der Umsetzung von **14** mit zwei Äquivalenten $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\cdot\text{thf}]$ wird ein Gemisch der monosubstituierten Verbindung $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**43b**) und des Diaddukts $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ (**44**) erhalten, die durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden konnten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird weiterhin das Isomer **43a** detektiert (Übersicht zu den genannten Reaktionen in Abb. 56).

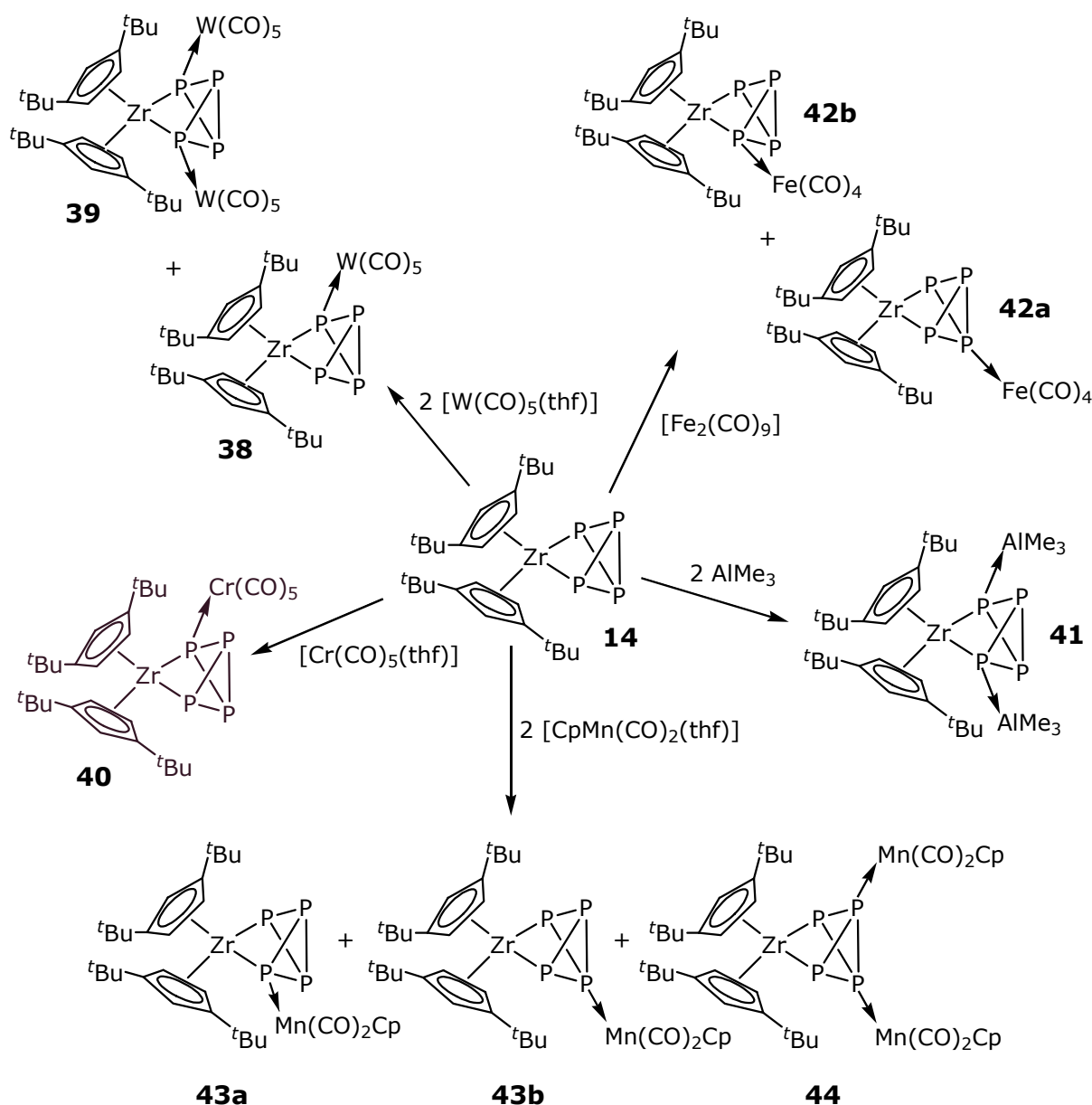


Abb. 56: Übersicht zur Koordinationschemie ausgehend von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**)

Theoretische Berechnungen zu den Koordinationsmodi zeigen, dass eine Koordination an den zirkongebundenen Phosphoratomen elektronisch grundsätzlich bevorzugt ist. Detaillierte DFT-Rechnungen zu den Addukten **38** und **43** wägen den Einfluss sterischer und elektronischer Faktoren gegeneinander ab und führen zu dem Ergebnis, dass in **38** elektronische Vorteile überwiegen und daher die Koordination an einem zirkongebundenen Phosphoratom stattfindet. In **43** hingegen weist das $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ -Fragment einen hohen sterischen Anspruch auf, so dass die Koordination trotz elektronischer Nachteile größtenteils an einem Brückenkopf-Phosphoratom auftritt. Somit können unter Berücksichtigung des sterischen

Anspruchs des jeweiligen Fragments die auftretenden Koordinationsmodi in Anlehnung an die Ergebnisse der Rechnungen erklärt werden.

6.4 Übertragung von P_n -Einheiten ($n = 1, 2, 3, 4$) ausgehend von $[Cp''_2Zr(\eta^2-P_4)]$ (**14**)

In der vorliegenden Arbeit wurde $[Cp''_2Zr(\eta^2-P_4)]$ (**14**) als Übertragungsreagenz für P_n -Einheiten genutzt. Mit dieser neuen Synthesemethode konnten verschiedene P_n -Ligandkomplexe dargestellt werden (Abb. 57).

Die Reaktion von **14** mit $[Cp'''CoCl]_2$ führt zum Cobaltkomplex $[(Cp'''Co)_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)_2]$ (**19**). Hierbei werden die Phosphoratome von **14** in Form von zwei P_2 -Einheiten übertragen. Die Umsetzung von **14** mit $[Cp^*CoCl]_2$ führt zu der analogen Verbindung $[(Cp^*Co)_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)_2]$ (**45**). Bei der Reaktion von **14** mit $[Cp'''FeBr]_2$ entsteht der Phosphabutadienkomplex $[(Cp'''Fe)_2(\mu, \eta^{4:4}-P_4)]$ (**13**), wobei die Phosphoratome von **14** als P_4 -Kette übertragen werden. Durch die Übertragung von P_2 -Einheiten von **14** auf $[CpMo(CO)_2]_2$ konnte der zweikernige Molybdänkomplex $[\{CpMo(CO)_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ (**8**) synthetisiert werden. Die Produkte, die bei den hier genannten Reaktionen entstehen, sind bereits literaturbekannt. Jedoch wurden sie auf einem unterschiedlichen Reaktionsweg durch Thermolyse oder Bestrahlung in schlechten bis mäßigen Ausbeuten erhalten. Im Gegensatz dazu können auf dem Weg der Übertragung von P_n -Einheiten diese Verbindungen nun durch Reaktion bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden.

Weiterhin wurden auch neue Verbindungen mit dieser Methode dargestellt. So wird durch Reaktion von $[Cp^+Co(CO)I_2]$ mit **14** der Cobaltkomplex $[(Cp^+Co)_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)_2]$ (**46**) erhalten, der strukturell den Verbindungen **19** und **45** entspricht. Die Umsetzung von **14** mit $[Cp'''NiBr]_2$ im stöchiometrischen Verhältnis von 3:2 führt zum *cyclo*- P_3 -Komplex $[Cp'''Ni(\eta^3-P_3)]$ (**21**) und zu dem Cuban $[(Cp'''Ni)_2(\mu, \eta^{3:3}-P_4)]$ (**47**). Bei dieser Reaktion werden die Phosphoratome von **14** in Form eines P_3 -Rings und einer P_4 -Kette übertragen.

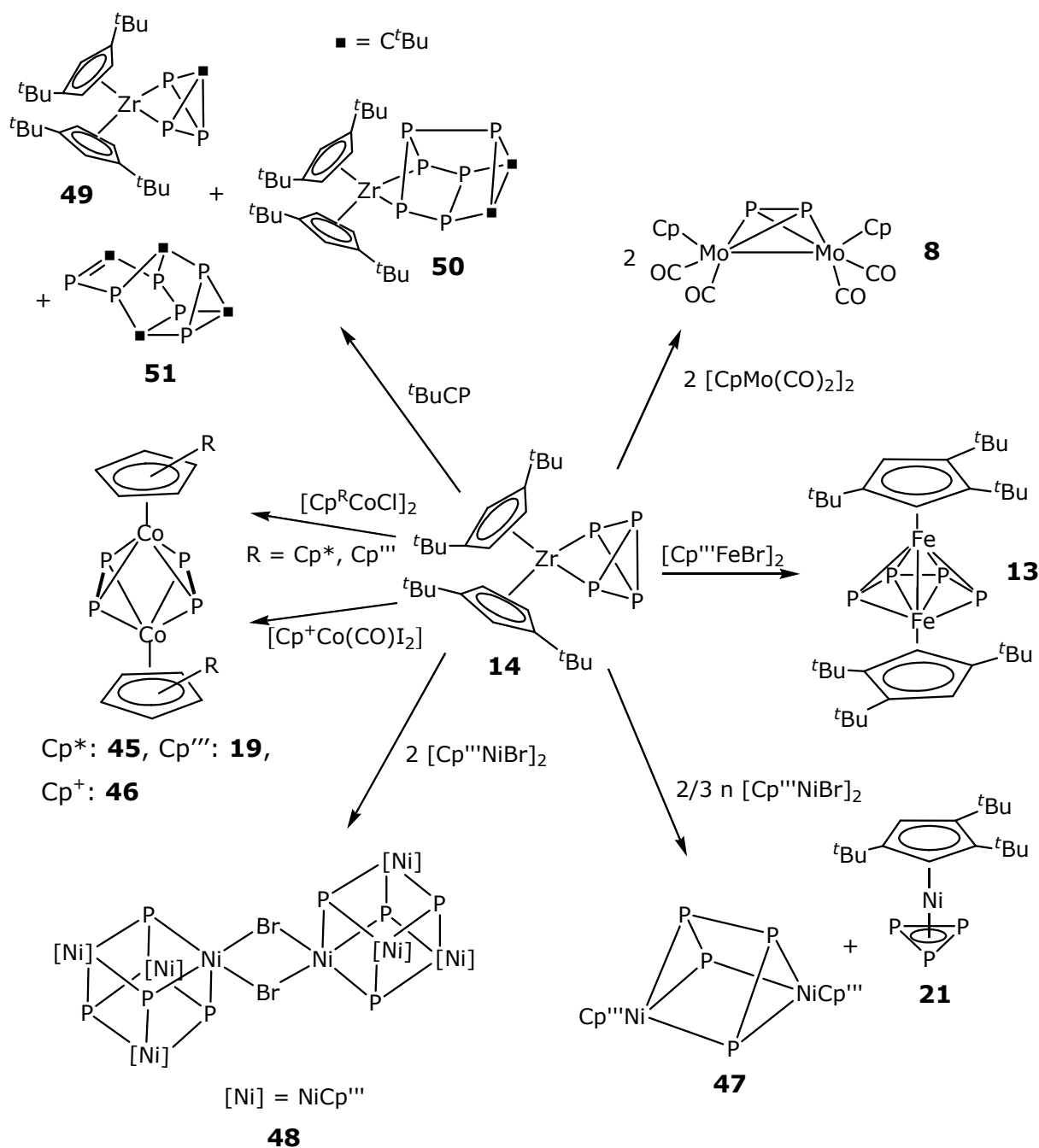


Abb. 57: Übersicht zu den Übertragungsreaktionen ausgehend von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**)

Die Darstellung von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (**21**) nach Gl. 14 (Kap. 3.3.1) auf „konventionellem“ Weg erfolgt über eine Cothermolyse von $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\text{CO})]_2$ (**30**) mit P_4 in Decalin bei 160°C . Auch $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**35**), das As-Analogon von **47**, wird durch Cothermolyse in Decalin erhalten (Gl. 19, Kap. 3.5). Die Darstellung durch Übertragung von P_n -Einheiten findet hingegen bei Raumtemperatur ohne Nebenprodukte in sehr guten Ausbeuten statt. Die Umsetzung von **14** mit

$[\text{Cp}^{\text{***}}\text{NiBr}]_2$ in einer Stöchiometrie von 1:2 führt zu $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P})_4]_2$ (**48**), in dem zwei $[\text{Ni}_4\text{P}_4]$ -Einheiten über Br-Brücken verbunden werden. Dabei werden die Phosphoratome von **14** in Form von acht P_1 -Einheiten übertragen.

Eine Sonderform der Übertragung stellt die Reaktion von **14** mit $^t\text{BuCP}$ dar. Durch Insertion von $^t\text{BuCP}$ in **14** bzw. durch Übertragung von teils noch $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Zr}]$ -gebundenen P_n -Einheiten auf $^t\text{BuCP}$ entstehen die Komplexe $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{C}^t\text{Bu})]$ (**49**), $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$ (**50**) und $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$ (**51**).

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass $[\text{Cp}^{\text{**}}\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**14**) durch die Möglichkeit der Übertragung seiner Phosphoratome als variable P_n -Bausteine ($n = 1, 2, 3, 4$) ein äußerst nützliches Reagenz zur stark verbesserten Synthese von bereits bekannten sowie zur Darstellung von neuen P_n -Ligandkomplexen darstellt. Es kann davon ausgegangen werden, dass in Zukunft mit dieser milden neuen Methode die Darstellung von Verbindungen möglich sein wird, die unter den Bedingungen der bisher verwendeten Methoden der Thermolyse und Photolyse zu instabil waren.

7 Anhang

7.1 ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Umsetzungen in den Kapiteln 3.1.4 und 3.9.8

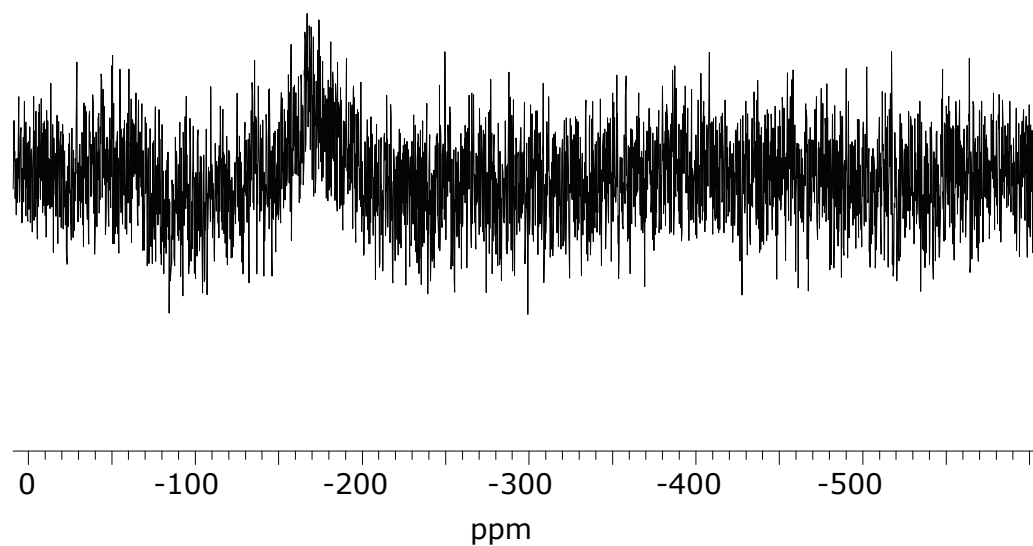


Abb. 58: ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , RT) der Reaktionslösung der Umsetzung nach Gl. 14

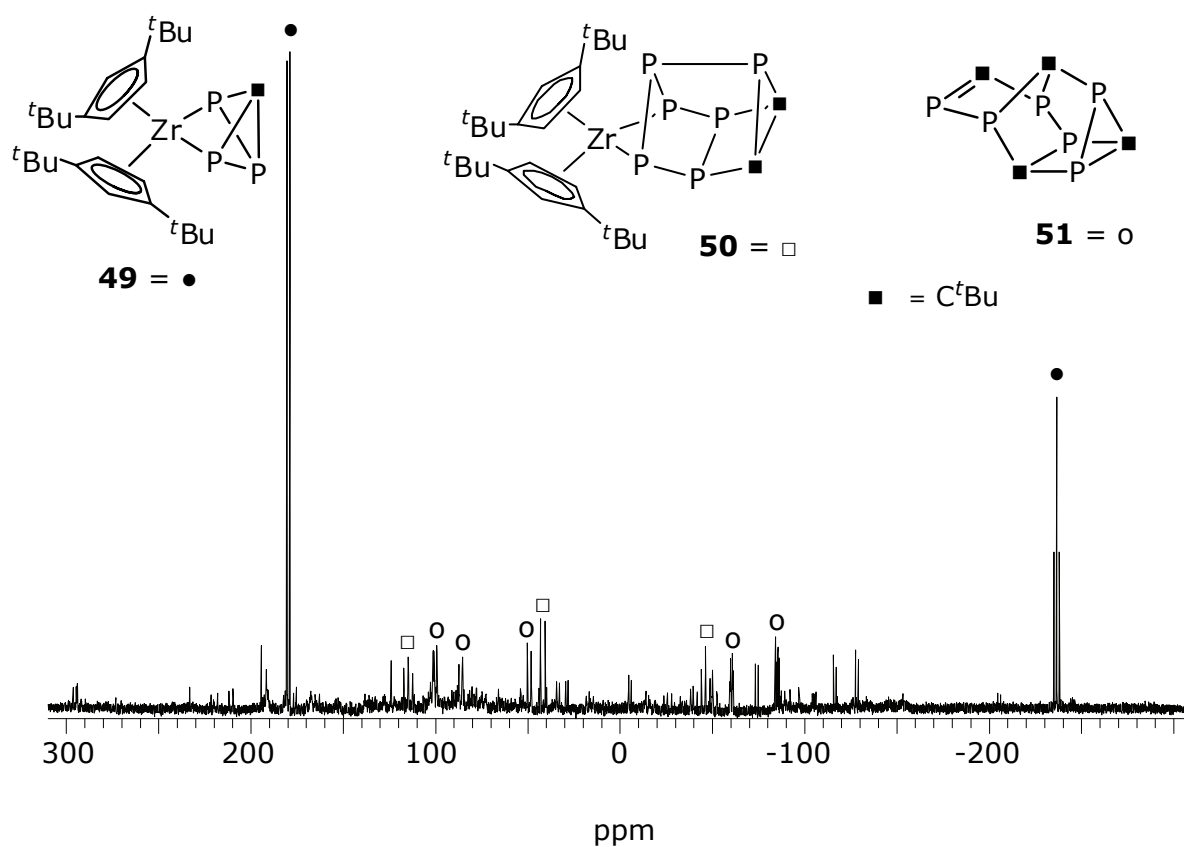


Abb. 59: ^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6) der Reaktionslösung der Umsetzung nach Gl. 47

7.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Die im Text erscheinenden Abkürzungen besitzen folgende Bedeutung, sofern sie nicht gesondert erläutert werden:

dme	=	Dimethoxyethan	
Hz	=	Hertz	
IR	=	Infrarot	
<i>J</i>	=	Kopplungskonstante	
M	=	Metall	
Me	=	Methyl	-CH ₃
ML _{<i>n</i>}	=	Komplexfragment	
NMR	=	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	=	Phenyl	-C ₆ H ₅
ppm	=	parts per million	
RT	=	Raumtemperatur	
THF	=	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
ÜM	=	Übergangsmetall	
^{<i>t</i>} Bu	=	Tertiär-butyl	-C(CH ₃) ₃
Cp	=	Cyclopentadienyl	η ⁵ -C ₅ H ₅
Cp*	=	Pentamethylcyclopentadienyl	η ⁵ -C ₅ (CH ₃) ₅
Cp''	=	1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl	η ⁵ -C ₅ (C ₄ H ₉) ₂ H ₃

Cp'''	=	1,2,3-Tri- <i>tert</i> -butyl- cyclopentadienyl	$\eta^5\text{-C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$
Cp ⁺	=	Tetramethylethylcyclopentadienyl	$\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$
Et	=	Ethyl	$\text{-C}_2\text{H}_5$

7.3 Indizierung der NMR-Spektren

s	Singulett
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
t	Triplett
td	Triplett von Dupletts
q	Quartett
m	Multiplett

7.4 Indizierung der IR-Spektren

w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter
br	breit

7.5 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1** $[\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-As}_3)]$
- 2** $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]$
- 3** $[\text{ClRhL}_2(\eta^2\text{-P}_4)]$
- 4** $[(\text{np}_3)\text{Ni}(\eta^1\text{-P}_4)]$ ($\text{np} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$)
- 5** $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{P}]$ ($\text{N}_3\text{N} = (\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$)
- 6** $[\text{Na}][(\text{CO})_5\text{WPNb}(\text{N}[\text{Np}]\text{Ar})_3]$
- 7** $[\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$
- 8** $[\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$
- 9** $[\text{Cp}^*_2\text{Re}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$
- 10** $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$
- 11** $[\{\text{Cp}''' \text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$
- 12** $[\text{Cp}''(\text{CO})_2\text{Ta}(\eta^4\text{-P}_4)]$
- 13** $[(\text{Cp}''' \text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$
- 14** $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$
- 15** $[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]$
- 16** $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$
- 17** $[(\text{Cp}^*_2\text{Sm})_4\text{P}_8]$
- 18** $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:1:1:1:1}\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$
- 19** $[(\text{Cp}''' \text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$
- 20** $[\text{Cp}''' \text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$
- 21** $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$
- 22** $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$
- 23** $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$
- 24** $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$
- 25** $[\text{Cp}''' \text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$
- 26** $[\{\text{Cp}'''(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_2(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)]$
- 27** $[\{\text{Cp}'''(\text{CO})_2\text{Fe}\}\{\text{Cp}'''(\text{CO})\text{Fe}\}(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-P}_4)(\text{CuI})]_2$
- 28** $[\text{Cp}''\text{Ni}(\text{CO})]_2$
- 29** $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-P})]_4$
- 30** $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{CO})]_2$
- 31** $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$
- 32** $[(\text{Cp}''' \text{Ni})_3(\mu_3\text{-P})(\mu_3, \eta^6\text{-P}_4)]$
- 33** $[\text{Co}(\text{CO})_3\langle\eta^1\text{-}\{\text{Co}(\text{CO})_3\}_3\text{P}\rangle_2]$
- 34** $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$

- 35** $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$
36 $[\text{Cp}'''\text{Ni}(\mu_3\text{-As})]_4$
37 $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-Sb})]_4$
38 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$
38-Cp $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$
39 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
40 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Cr}(\text{CO})_5]$
41 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)(\text{AlMe}_3)_2]$
42 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4]$
43 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$
43-Cp $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu, \eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$
44 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$
45 $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$
46 $[(\text{Cp}^+\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$
47 $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$
48 $[(\text{Cp}'''\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P})_4]_2$
49 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{C}^t\text{Bu})]$
50 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$
51 $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$
52 Isomer der Summenformel $[\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4]$

7.6 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1:	Strukturformeln von As_n -Ligand-Komplexen von <i>Dahl und Mitarbeitern</i>	1
Abb. 2:	Strukturformel von $[ClRhL_2(\eta^2-P_4)]$ (3) ($L = PPh_3, P(p-CH_3C_6H_4)_3, P(m-CH_3C_6H_4)_3$ und $AsPh_3$)	2
Abb. 3:	Strukturformel von $[(np_3)Ni(\eta^1-P_4)]$ ($np = N(CH_2CH_2PPh_2)_3$) (4)....	2
Abb. 4:	Strukturformeln von $[(N_3N)W\equiv P]$ (5), $[Na][CO)_5WP Nb(N[Np]Ar)_3]$ (6) und $[Cp^{Me}Ni(\mu_3-P)]_4$ (7)	3
Abb. 5:	Strukturformeln von $[\{CpMo(CO)_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ (8) und $[\{Cp^*Re(CO)_2\}_2(\mu, \eta^{2:2}-P_2)]$ (9)	4
Abb. 6:	<i>cyclo</i> - P_3 -Ring in $Cp''Ni(\eta^3-P_3)]$ (10) und Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butan-Einheit in $[\{Cp'''Fe(CO)_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}-P_4)]$ (11)	5
Abb. 7:	Koordination des P_4 -Liganden als <i>cyclo</i> - P_4 -Ligand in 12 bzw. als Tetraphosphabicyclobutan-Einheit in 14	7
Abb. 8:	Strukturformeln von $[Ti(\eta^5-P_5)_2]^{2-}$ (15) (links) und $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ (16) (rechts).....	8
Abb. 9:	Strukturformel von $[(Cp^*_2Sm)_4P_8]$ (17)	9
Abb. 10:	Struktur von $[\{Cp^*Fe(\eta^{5:1:1:1:1:1}-P_5)\}_2\{CuCl\}_{10}\{Cu_2Cl_3\}_5\{Cu(CH_3CN)_2\}_5]$ (18) (H-Atome und $\{Cp^*Fe\}$ -Fragmente sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).....	11
Abb. 11:	Molekülstruktur von 23 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	20
Abb. 12:	Molekülstruktur von 25 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	23
Abb. 13:	Zuordnung der Phosphoratome in 26	25
Abb. 14:	experimentelles (C_6D_6 , RT, oben) und simuliertes (unten) ^{31}P -NMR-Spektrum von 26	26
Abb. 15:	^{31}P -NMR-Spektrum von 26 bei verschiedenen Temperaturen.....	28
Abb. 16:	Molekülstruktur von 26 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	29
Abb. 17:	Molekülstruktur von 27 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	33
Abb. 18:	Molekülstruktur von 29 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen	

	der Übersichtlichkeit weggelassen).....	37
Abb. 19:	Molekülstruktur von 21 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	41
Abb.20a:	Molekülstruktur von 31 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	44
Abb.20b:	Berechnete Spindichtevertelung von 31	47
Abb. 21:	Molekülstruktur von 32 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	48
Abb. 22:	Molekülstruktur von 33 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen) (Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt).....	51
Abb. 23:	Grundgerüst der zwei verbrückten Tetraedereinheiten.....	53
Abb. 24:	Maßstabsgetreue Darstellung der Liganden Cp''H (links), Cp'''H (Mitte) und Cp ^{bn} H (rechts)	54
Abb. 25:	Cyclovoltammogramm von 21 in THF.....	56
Abb. 26:	Molekülstruktur von 35 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	59
Abb. 27:	Molekülstruktur von 36 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	61
Abb. 28:	Molekülstruktur von 14 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	66
Abb. 29:	Molekülstruktur von 38 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	69
Abb. 30:	Molekülstruktur von 39 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	71
Abb. 31:	Molekülstruktur von 40 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	74
Abb. 32:	Molekülstruktur von 41 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	77
Abb. 33:	Molekülstruktur von 42a im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	80
Abb. 34:	Molekülstruktur von 43b im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	83
Abb. 35:	Molekülstruktur von 44 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	85
Abb. 36:	Übersicht der durch quantenchemische Rechnungen untersuchten	

Verbindungen bzw. Modellverbindungen.....	87
Abb. 37: Isofläche der Grenzorbitale von 14	88
Abb. 38: Optimierte Struktur von 38a	89
Abb. 39: Molekülstruktur von 47 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	102
Abb. 40: ^{31}P -NMR-Spektren von 48 bei verschiedenen Temperaturen.....	106
Abb. 41: Cuban-Grundgerüst von 48 mit Kennzeichnung der unterschiedlichen Phosphoratome.....	107
Abb. 42: Molekülstruktur von 48 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	108
Abb. 43: Grundgerüst von 48	109
Abb. 44: Ausschnitt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von 49 in C_6D_6	111
Abb. 45: Mögliche Isomere von 49	112
Abb. 46: Zuordnung der Phosphoratome in 50	113
Abb. 47: Simuliertes (oben) und experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 50	114
Abb. 48: Molekülstruktur von 50 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	115
Abb. 49: Zuordnung der P-Atome in 51	117
Abb. 50: Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 51 (* = Verunreinigung).....	118
Abb. 51: Molekülstruktur von 51 im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).....	120
Abb. 52: Zwei ausgewählte Isomere der Summenformel $(\text{P}_6(\text{C}^t\text{Bu})_4)$	121
Abb. 53: Übersicht zur Reaktivität von $[\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (11)	176
Abb. 54: Übersicht zur Darstellung verschiedener Nickelverbindungen.....	177
Abb. 55: Übersicht zur Reaktivität von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$	179
Abb. 56: Übersicht zur Koordinationschemie ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14)	181
Abb. 57: Übersicht zu den Übertragungsreaktionen ausgehend von $[\text{Cp}^{\text{''}}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (14).....	183
Abb. 58: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung nach Gl. 14 (RT).....	185
Abb. 59: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung nach Gl. 47.....	186

7.7 Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1:	Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 1$	2
Tab. 2:	Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 2$	3
Tab. 3:	Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 3$	4
Tab. 4:	Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 4$	6
Tab. 5:	Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 5$	7
Tab. 6:	Übersicht ausgewählter Koordinationsmodi von P_n -Liganden für $n = 6$	8
Tab. 7:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 23	20
Tab. 8:	Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für 23	20
Tab. 9:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 25	23
Tab. 10:	Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für 25	23
Tab. 11:	Kopplungskonstanten [Hz] aus dem simulierten ^{31}P -NMR Spektrum von 26	26
Tab. 12:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 26	29
Tab. 13:	Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für 26	29
Tab. 14:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 27	33
Tab. 15:	Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für 27	33
Tab. 16:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 29	37
Tab. 17:	Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für 29	37
Tab. 18:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 21	41
Tab. 19:	Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für 21	41
Tab. 20:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 31	45
Tab. 21:	Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für 31	45
Tab. 22:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 32	48

Tab. 23:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 32	48
Tab. 24:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 33	51
Tab. 25:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 33	52
Tab. 26:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 35	59
Tab. 27:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 35	59
Tab. 28:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 36	62
Tab. 29:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 36	62
Tab. 30:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 14	66
Tab. 31:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 14	66
Tab. 32:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 38	69
Tab. 33:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 38	69
Tab. 34:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 39	72
Tab. 35:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 39	72
Tab. 36:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 40	74
Tab. 37:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 40	74
Tab. 38:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 41	77
Tab. 39:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 41	77
Tab. 40:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 42a	80
Tab. 41:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 42a	80
Tab. 42:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 43b	83
Tab. 43:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 43b	83
Tab. 44:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 44	85
Tab. 45:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 44	85
Tab. 46:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 47	103
Tab. 47:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 47	103
Tab. 48:	Ausgewählte Bindungslängen [Å] für 48	108
Tab. 49:	Ausgewählte Bindungswinkel [°] für 48	108

Tab. 50:	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen und aus der Simulation erhaltene Kopplungskonstanten von 50	114
Tab. 51:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 50	115
Tab. 52:	Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für 50	115
Tab. 53:	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen und aus der Simulation erhaltene Kopplungskonstanten von 51	119
Tab. 54:	Ausgewählte Bindungslängen [\AA] für 51	120
Tab. 55:	Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] für 51	120

7.8 Literaturverzeichnis

- [1] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751.
- [2] M. Ehses, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 220, 107.
- [3] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4164.
- [4] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4178.
- [5] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5631.
- [6] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2082.
- [7] W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1422.
- [8] A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 60, C25.
- [9] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 510.
- [10] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 469.
- [11] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2042.
- [12] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2181.
- [13] D. S. Kuiper, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12931.
- [14] N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2044.
- [15] N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2184.
- [16] N. A. Piro, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7387.
- [17] O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, C20.
- [18] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, C9.
- [19] O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 531, 217.
- [20] O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 507.
- [21] O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 530.
- [22] E. B. Hulley, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Chem. Commun.* **2009**, 6412.
- [23] C. Bianchini, A. Meli, M. d. Vaira, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1169.
- [24] O. J. Scherer, B. Werner, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 553.
- [25] O. J. Scherer, B. Werner, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 562.
- [26] M. Scheer, S. Deng, O. J. Scherer, M. Sierka, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3821.

- [27] M. Scheer, S. Deng, O. J. Scherer, M. Sierka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3755.
- [28] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110.
- [29] P. Barbaro, M. DiVaira, M. Peruzzini, S. S. Constantini, P. Stoppioni, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6682.
- [30] M. Herberhold, G. Frohmader, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 185.
- [31] O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1993**, *619*, 827.
- [32] W. W. Seidel, O. T. Summerscales, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 115.
- [33] W. W. Seidel, O. T. Summerscales, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem.* **2008**, *121*, 121.
- [34] O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738.
- [35] O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 694.
- [36] E. Urnezis, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. v. R. Schleyer, *Science* **2002**, *295*, 832.
- [37] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349.
- [38] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 363.
- [39] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 59.
- [40] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59.
- [41] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 351.
- [42] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358.
- [43] G. Fritz, H. W. Schneider, W. Hoenle, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1990**, *584*, 21.
- [44] G. Fritz, H. W. Schneider, W. Hoenle, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1990**, *585*, 51.
- [45] S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Koppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740.
- [46] J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 820.
- [47] J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 783.
- [48] M. Scheer, L. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163.

- [49] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808.
- [50] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737.
- [51] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781.
- [52] M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023.
- [53] M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386.
- [54] M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148.
- [55] M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046.
- [56] S. Welsch, *Dissertation* **2010**, Universität Regensburg.
- [57] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 635.
- [58] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 721.
- [59] S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 81.
- [60] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 301.
- [61] S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 93.
- [62] C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 1017.
- [63] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049.
- [64] B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 71.
- [65] B. Koch, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **2000**, 626, 1797.
- [66] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, *313*, 1276.
- [67] B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, *323*, 602.
- [68] M. Eberl, Diplomarbeit, Universität Regensburg, **2006**,
- [69] B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balázs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2473.
- [70] B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balázs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2533.
- [71] L. Gregoriades, *Dissertation* **2006**, Universität Regensburg.
- [72] S. Deng, *Diplomarbeit* **2002**, Universität Karlsruhe
- [73] O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 471.
- [74] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 38.

- [75] F. Dornhaus, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2949.
- [76] Y. Asada, S. Yasuda, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Organometallics* **2008**, 27, 6050.
- [77] M. S. Mohlala, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2965.
- [78] B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1457.
- [79] WinDaisy, Version 4.05 Bruker-Franzen Analytik GmbH.
- [80] L. Weber, H. Schumann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 265.
- [81] A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5041.
- [82] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623.
- [83] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1989**, 8, 841.
- [84] O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1910.
- [85] A. L. Rheingold, M. E. Fountain, *Organometallics* **1984**, 3, 1417.
- [86] H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 750.
- [87] N. M. Boag, A. J. Goodby, R. Quyoum, *Organometallics* **1992**, 11, 3135.
- [88] M. DiVaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2550.
- [89] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 833.
- [90] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 815.
- [91] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [92] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346.
- [93] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652.
- [94] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [95] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [96] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [97] erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406.
- [98] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [99] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9136.
- [100] C. Dreher, M. Zabel, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Organometallics* **2010**, 29, 5187.

- [101] M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, N. N. Zaitseva, *Organometallics* **2006**, 25, 4817.
- [102] M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2311.
- [103] M. Scheer, U. Vogel, U. Becker, G. Balázs, P. Scheer, W. Höhle, M. Becker, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 135.
- [104] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Wolmershäuser, *Chem Ber.* **1992**, 125, 2661.
- [105] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2367.
- [106] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2819.
- [107] H.-J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2941.
- [108] P. D. Mlynek, L. F. Dahl, *Organometallics* **1997**, 16, 1641.
- [109] J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7885.
- [110] W. E. Lindsell, K. J. McCullough, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4487.
- [111] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 403.
- [112] P. J. Chirik, J. A. Pool, E. Lobkovsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3463.
- [113] P. J. Chirik, J. A. Pool, E. Lobkovsky, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3613.
- [114] S. Deng, C. Schwarzmaier, M. Zabel, J. F. Nixon, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Organometallics* **2009**, 28, 1075.
- [115] F. W. Heinemann, M. Zeller, U. Zenneck, *Organometallics* **2004**, 23, 1689.
- [116] U. Vogel, M. Scheer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1593.
- [117] N. A. Piro, C. C. Cummins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 934.
- [118] N. A. Piro, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 952.
- [119] M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, 30, 41.
- [120] M. Scheer, M. Dargatz, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 440, 327.
- [121] M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 461, C1.
- [122] M. Scheer, U. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 451.
- [123] M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem Ber.* **1995**, 128, 251.
- [124] M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1395.
- [125] M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1377.
- [126] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem Ber.* **1996**, 129, 721.
- [127] F. W. Heinemann, S. Kummer, U. Seiss-Brandl, U. Zenneck, *Organometallics* **1999**, 18, 2021.

- [128] C. Üffing, C. v. Hänisch, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1557.
- [129] O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 951.
- [130] I. d. I. Rios, J.-R. Hamon, P. Hamon, C. Lapinte, L. Toupet, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3910.
- [131] I. d. I. Rios, J.-R. Hamon, P. Hamon, C. Lapinte, L. Toupet, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4028.
- [132] C. Barbeau, K. S. Dichmann, L. Richard, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 3027.
- [133] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 597.
- [134] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 572.
- [135] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.
- [136] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 53.
- [137] M. E. Barr, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, 10, 3991.
- [138] O. J. Scherer, T. Mohr, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 379.
- [139] N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9524.
- [140] S. Yao, Y. Xiong, C. Milschmann, E. Bill, S. Pfirrmann, C. Limberg, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 436.
- [141] M. Scheer, U. Becker, *Chem Ber.* **1996**, 129, 1307.
- [142] J. Forniés, A. Martín, L. F. Martín, B. Menjón, H. A. Kalamarides, L. F. Rhodes, C. S. Day, V. W. Day, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4925.
- [143] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 798.
- [144] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 764.
- [145] R. Appel, B. Niemann, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 957.
- [146] V. Thelen, D. Schmidt, M. Nieger, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 354.
- [147] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *Chem. Commun.* **1988**, 945.
- [148] R. Appel, B. Niemann, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 957.
- [149] V. Thelen, D. Schmidt, M. Nieger, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 313.
- [150] J. Panhans, F. W. Heinemann, U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1223.
- [151] L. Guo, H. Wu, Z. Jin, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, 677, 59.
- [152] B. M. Gimarc, D. S. Warren, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1850.

- [153] R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2687.
- [154] C. P. Butts, M. Green, T. N. Hooper, R. J. Kilby, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2008**, 856.
- [155] M. Stubenhofer, C. Kuntz, G. Balázs, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2009**, 1745.
- [156] M. M. Al-Ktaifani, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 356, 103.
- [157] A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 823.
- [158] J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 319.
- [159] U. Vogel, J. F. Nixon, M. Scheer, *Chem. Commun.* **2007**, 5055.
- [160] M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2653.
- [161] M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2597.
- [162] M. Scheer, J. Wachter, *Präparative Metallorganische Chemie für Fortgeschrittene* **2005**, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.
- [163] W. Rösch, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)* **1996**, 3, 11.
- [164] W. A. King, S. D. Bella, A. Gulino, G. Lanza, I. L. Fragala, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 355.
- [165] P. J. Chirik, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1999**, 18, 1873.
- [166] D. J. Sikora, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1265.
- [167] C. E. Zachmanoglou, J. G. Melnick, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, G. Parkin, *Organometallics* **2005**, 24, 603.
- [168] C. G. Venier, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2808.
- [169] H. Brunner, J. Wachter, *Praktikum Metallorganische Chemie für Fortgeschrittene* **2003**, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.
- [170] W.-M. Tsai, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *Organometallics* **1996**, 15, 2591.
- [171] Oxford, Diffraction, Ltd., *SCALE3ABS in CrysAlisPro (verschiedene Versionen)* **2006-2010**, Oxford.
- [172] R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Cryst.* **1995**, A51, 887.
- [173] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343.
- [174] G. M. Sheldrick, *Universität Göttingen* **1997**, Programm zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen

-
- [175] K. Brandenburg, *DIAMOND – Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact GbR, Bonn, Vers. 3.0.c.

Mein Dank gilt:

- Herrn Prof. Manfred Scheer für die Bereitstellung der interessanten Themen, das fortwährende Interesse an meiner Arbeit und die jederzeit vorhandene Unterstützung
- Dr. Gábor Balázs für die vielen hilfreichen Diskussionen und die stetige Unterstützung bei allen auftretenden Problemen
- Dr. Manfred Zabel, Dr. Eugenia Peresyphkina, Dr. Alexander Virovets und Dmitry Piryazev für die Aufnahme der Röntgenstrukturanalysen
- Dr. Thomas Burgemeister, Annette Schramm, Georgine Stühler und Fritz Kastner für die Messung der NMR-Spektrum, die schnelle Terminvergabe und die unerschöpfliche Geduld bei diversen Problemfällen
- Dr. Wolfgang Söllner und Dr. Josef Kiermaier für die Aufnahme der Massenspektren
- Wilhelmine Krutina, Barbara Baumann und Helmut Schüller für die rasche Aufnahme der Elementaranalysen
- Dr. Mikhail Butovskiy für die Aufnahme des Cyclovoltammogramms
- dem AK Wachter für den zuverlässigen technischen Support – Werkzeug für alle Laborlebenslagen!
- meinen Laborkolleginnen Maria Eckhardt und Dr. Elena Tarasova für das angenehme Laborklima und die große Hilfsbereitschaft
- allen Administratoren am Lehrstuhl für die Unterstützung in der turbulenten Schlußphase
- den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern für das hervorragende Arbeitsklima und die familiäre Atmosphäre (in alphabetischer Reihenfolge): Dr. Ariane Adolf, Stefan Almstätter, Bianca Attenberger, Dr. Gábor Balázs, Dr. Andreas Biegerl, Michael Bodensteiner, Dr. Mikhail Butovskiy, Fabian Dielmann, Dr. Cornelia Dreher, Maria Eckhardt, Elisabeth Ederer, Martin Fleischmann, Christian Graßl, Dr. Laurence Gregoriades, Sebastian Heintl, Bastian Hiltl, Karin Kilgert, Hannes Krauss, Dr. Christian Kuntz, Petra Lugauer, Eric Mädl, Christian Marquardt, Walter Meier, Manfred Muschiol, Naziha Muschiol, Dr. Michael Pronold, Eva-Maria Rummel, Sabine Scheuermayer, Dr. Andrea Schindler, Monika Schmidt, Thomas Schottenhammer, Dr. Karl-Christian Schwan, Dr. Patrick Schwarz, Christoph Schwarzmaier, Michael Seidl, Andreas Stauber, Markus Stubenhofer, Dr. Elena Tarasova, Christine Thoms, Barbara Treitinger, Dr. Ulf Vogel und Dr. Stefan Welsch. Es war eine unvergeßliche Zeit mit Euch und man findet wohl selten

einen Lehrstuhl, in dem Kameradschaft und gegenseitige Hilfe so hoch geschrieben werden! Danke!!

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich über die Jahre hinweg konsequent unterstützt hat und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Sobre todo quiero agradecer a Guillermo que me dió la fuerza y la motivación para seguir también en los momentos difíciles. Corazón sin tu amor no soy nada. Te amo para siempre.